

Tesis de Posgrado

Síntesis y propiedades de óxidos mixtos de hierro y bario obtenidos por métodos suaves

Jabobo, Silvia Elena

1998

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Jabobo, Silvia Elena. (1998). Síntesis y propiedades de óxidos mixtos de hierro y bario obtenidos por métodos suaves. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3021_Jabobo.pdf

Cita tipo Chicago:

Jabobo, Silvia Elena. "Síntesis y propiedades de óxidos mixtos de hierro y bario obtenidos por métodos suaves". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1998. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3021_Jabobo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

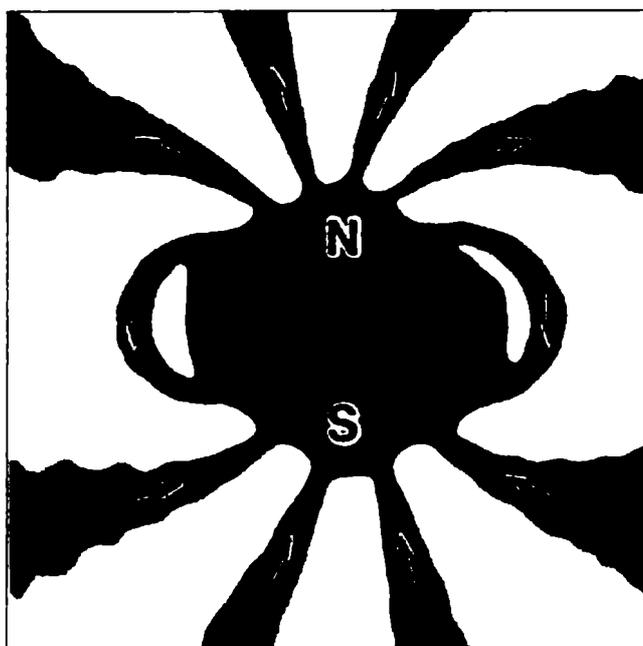


UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**“Síntesis y Propiedades de Óxidos Mixtos de Hierro y
Bario obtenidos por Métodos Suaves”**

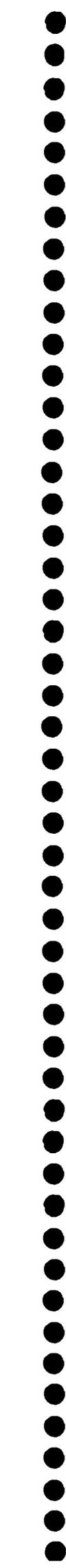


Tesis Doctoral
SILVIA ELENA JACOBO

1998

#30214

h2



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**“Síntesis y Propiedades de Óxidos Mixtos de Hierro y
Bario obtenidos por Métodos Suaves”**

Tesis Doctoral
SILVIA ELENA JACOBO
1998

El presente trabajo fue realizado en la Unidad de Actividad Química del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión de Energía Atómica y en el Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, bajo la dirección del Profesor Dr. Miguel Angel Blesa y se presenta para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires.



Microfotografía de interferencia de una partícula monodominio de hexaferrita de bario. Las líneas del flujo magnético emergen del polo- N y convergen en el polo- S [104].



*A mis hijos Cecilia, Lucila,
Lorena, Jorge y Pablo.
A mis padres.
A Adrián.*

Agradecimientos

- Al Profesor Dr. Miguel Angel Blesa, Director de esta Tesis, por su orientación y apoyo, quien con sus precisas observaciones me permitió interpretar y dar forma al originalmente caótico contenido de este trabajo.
- Al Profesor Dr. Oscar L. Galmarini, Director del Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería de la UBA, por haberme otorgado el marco de libertad necesario para concretar el intensivo desarrollo de esta Tesis.
- A la Dra. Stella Duhalde por brindarme su amistad y estar siempre dispuesta a compartir todo lo relacionado con la difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.
- Al Dr. Pedro J. Morando por su enorme predisposición y calidez.
- Al Dr. Adrián C. Razzitte, Director del "Laboratorio de Fisicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos" (LAFMACEL), por alentarme a comenzar esta Tesis y apoyarme incondicionalmente todo el tiempo.
- Al Dr. Alberto Regazzoni por el intercambio de ideas durante el desarrollo de este trabajo.
- A los amigos del Departamento de la Unidad de Actividad Química del Centro Atómico Constituyentes (UAQ) de la Comisión de Energía Atómica quienes compartieron mi entusiasmo y entretenidos almuerzos.
- Al Dr. Leonardo Civalo del Instituto Balseiro (CAB) que dedicó gran parte de su tiempo a las mediciones magnéticas de mis muestras y facilitó cordialmente mi estadía en ese Instituto.
- A mis amigos y colegas del LAFMACEL, Ing. Walter G. Fano y Sr. Gastón H. Pazo por su predisposición para resolver cuestiones experimentales.
- Al Departamento de la Unidad de Actividad Química (CNEA) por el uso de equipamiento.

- *Al Dr. Hugo Sirkin, Subsecretario de Apoyo a la Investigación y al Lic. Gerardo Quintana, Director del Dpto de Física (FIUBA), por el apoyo recibido.*
 - *Al Dr. Batistoni, UAQ, por su colaboración con el Espectrofotómetro de Plasma Inductivo (ICP).*
 - *A la Lic.M.Villegas, UAQ, por el uso del microscopio electrónico.*
 - *Al Departamento de Combustibles Nucleares (CNEA) por el uso de la termobalanza.*
 - *Al Lic. Jorge Stripeikis de Departamento de QIAQF por sus acertados comentarios y el uso de espectrofotómetro de absorción atómica.*
 - *Al Departamento de QIAQF de la Facultad de Ciencias Exactas por el uso del espectrofotómetro infrarrojo (FTIR).*
 - *Al personal de la Biblioteca de la CNEA por su excelente disposición frente a mis necesidades de material bibliográfico.*
- Y finalmente les quiero agradecer a mis hijos que con su comprensión y tolerancia hicieron más llevaderos los tres años que dediqué al desarrollo de esta Tesis.*

Indice

Resumen	vi
Abstract	x
Prólogo	1
Capítulo I	
MATERIALES MAGNÉTICOS DE INTERÉS TECNOLÓGICO	
I-1 Materiales Magnéticos	4
I-1.1 Propiedades magnéticas de los átomos	4
I-1.2 Manifestaciones macroscópicas del magnetismo en la materia	6
I-1.3 Algunas relaciones entre magnitudes magnéticas	8
I-1.4 Diamagnetismo y paramagnetismo	9
I-1.5 Acoplamiento entre átomos paramagnéticos en sólidos:	
ferromagnetismo y antiferromagnetismo	12
I-1.5.1 Tipos de interacción entre átomos magnéticos	12
I-1.5.2 Ferromagnetismo	14
I-1.5.3 Antiferromagnetismo	18
I-1.5.4 Ferrimagnetismo	20
I-1.6 Anisotropía magnética	21
I-1.7 Partículas monodominio	22
I-1.8 Ciclo de Histéresis Magnética	24
I-1.9 Propiedades magnéticas de los materiales	26
I-2 Materiales Magnéticos de Interés Tecnológico	
I-2.1 Introducción	31
I-2.2 Registro magnético de información	31
I-2.3 Características de un registro digital	33
I-2.3.1 Formas de registro de información	34
I-2.4 Materiales utilizados para registro de información	35

I-2.5	Cerámicos Magnéticos	36
I-2.5.1	Ferritas espinelas	37
I-2.5.2	Ferritas granates	38
I-2.5.3	Ferritas hexagonales	39
I-2.5.3.1	Aplicaciones tecnológicas de la hexaferrita de bario	40
I-3	Técnicas de caracterización de materiales magnéticos	
I-3.1	Introducción	41
I-3.2	Espectroscopía Mössbauer	42
I-3.2.1	Interacciones Hiperfinas	42
I-3.2.1.1	Corrimiento isomérico I.S.	43
I-3.2.1.2	Interacción Cuadrupolar Electrostática Q.S	46
I-3.2.1.3	Campo magnético Hiperfino H_{hr}	48
I-3.2.1.4	Relajación y superparamagnetismo	51
I-3.3	Magnetometría	52

Capítulo II

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS ULTRAFINAS DE LA HEXAFERRITA DE BARIO POR COPRECIPITACIÓN QUÍMICA

II-1	Introducción	56
II-2	Estructuras cristalinas	57
II-2.1	Estructura cristalina de la hexaferrita de bario ($BaFe_{12}O_{19}$)	57
II-2.2	Estructura cristalina de α - Fe_2O_3	60
II-2.3	Estructura cristalina de la monoferrita de bario ($BaFe_2O_4$)	62
II-2.4	Relaciones estructurales entre α - Fe_2O_3 y $BaFe_2O_4$	64
II-3	Diagrama de fases del sistema BaO-Fe_2O_3	65
II-4	Métodos de preparación de $BaFe_{12}O_{19}$	
II-4.1	Reacción en fase sólida	68
II-4.2	Método de fusión vítrea	70

II-4.3	Métodos de coprecipitación química	71
II-5	Parte experimental	
II-5.1	Síntesis del precursor	73
II-5.1.1	Preparación de la solución de ferrato de sodio (Na_2FeO_4)	74
II-5.1.2	Preparación del precursor	75
II-5.2	Análisis químico	76
II-5.3	Tratamiento térmico	76
II-5.3.1	Transformación térmica del precursor	78
II-5.4	Características del precursor y de los sólidos obtenidos	78
II-6	Resultados y Discusión	
II-6.1	Caracterización del precursor obtenido	79
II-6.2	Transformación térmica del precursor	86
II-6.3	Caracterización de la muestra calcinada a 800°C	94
II-7	Conclusiones	99
Capítulo III		
PROPIEDADES MAGNÉTICAS		
III-1	Introducción	106
III-2	Mecanismos de crecimiento cristalino y de partículas	107
III-3	Anisotropía magnética	110
III-3.1	Anisotropía magnetocristalina	110
III-3.2	Anisotropía de forma	111
III-3.3	Anisotropía de tensión	112
III-3.4	Anisotropía de interacción	113
III-3.5	Anisotropía de intercambio	114
III-3.6	Anisotropía de superficie	114
III-3.7	Anisotropía magnética inducida	115
III-3.8	Magnitudes de energía relacionada con las diversas formas de	

anisotropía	115
III-3.9 Origen de la anisotropía magnetocristalina en la hexaferrita de bario	118
III-3.10 Relaciones entre la coercitividad y la anisotropía	123
III-4 Parte experimental	126
III-5 Resultados y Discusión	130
III-5.1 Tamaños y formas de cristalitos y partículas	130
III-5.2 Mediciones magnéticas de muestras en diversas condiciones	135
III-5.2.1 Muestras de polvos y de pastillas “verde” y sinterizadas	135
III-5.2.2 Muestras diluidas con material no magnético	140
III-5.2.3 Muestras de variada estequiometría	147
III-6 Conclusiones	152
Capítulo IV	
CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE LA HEXAFERRITA DE BARIO	
IV-1 Introducción	154
IV-1.1 Solubilidad y Cinética de Disolución de óxidos binarios MO_n	155
IV-1.2 Solubilidad y Cinética de Disolución de óxidos mixtos	160
IV-1.2.1 Solubilidad	160
IV-1.2.2 Cinética de Disolución de óxidos mixtos	166
IV-1.3 Tratamiento de la información experimental en los procesos de disolución	170
IV-2 Parte experimental	172
IV-2.1 Preparación y caracterización de las muestras	172
IV-2.2 Experimentos de disolución	175
IV-3 Resultados y Discusión	176
IV-4 Caracterización de nuevas fases sólidas durante la disolución	189

IV-4.1	Parte experimental	189
IV-4.1.1	Muestras	189
IV-4.1.2	Experimentos de disolución	190
IV-4.2	Resultados	191
IV-4.2.1	Rayos X y Mössbauer	191
IV-4.2.2	Concentraciones de Fe(III) y Ba(II) en las soluciones	194
IV-4.3	Discusión	195
IV-5	Mediciones de la relación $[\text{Ba(II)}]/[\text{H}^+]^2$ en suspensiones de pH > 7,0	
IV-5.1	Parte experimental	198
IV-5.2	Resultados y Discusión	199
IV-6	Estudio comparativo de la disolución de BaFe_2O_4 y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	
IV-6.1	Introducción	200
IV-6.2	Parte experimental	201
IV-6.2.1	Preparación y caracterización de las muestras	201
IV-6.2.2	Experimentos de disolución	201
IV-6.3	Resultados y Discusión	202
IV-6.3.1	Caracterización de las muestras	202
IV-6.3.2	Experimentos de disolución de la hexaferrita de bario	204
IV-7	Conclusiones	210
	Conclusiones generales	215
	Apéndice	218
	Referencias	219

Resumen

Este trabajo describe la síntesis de hexaferrita de bario, con buenos rendimientos, por un nuevo método de síntesis por vía húmeda. El precursor se obtiene por la adición de cloruro de bario a una solución de ferrato de sodio fuertemente alcalina (preparada por la oxidación del cloruro férrico por cloro en medio alcalino). Este precursor está formado, esencialmente, por ferrihidrita e hidróxido de bario cristalino, sin descartar la presencia de goetita y otros óxidos mixtos de bario y de hierro. El tratamiento térmico del precursor conduce a la formación de partículas de hexaferrita de bario a muy bajas temperaturas (~ 700°C); es la más baja temperatura informada en la preparación de este compuesto. Las partículas de la hexaferrita de bario tienen forma de plateletas con un diámetro basal del orden de 0,5 µm.

Se emplearon diferentes técnicas para seguir la transformación térmica del precursor: difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja, métodos dispersivos en energía, análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial.

La cristalización ocurre a temperaturas relativamente bajas y los cristalitos formados alcanzan tamaños del orden de 50 nm a 800°C. La única fase cristalina que se detecta en el precursor es el Ba(OH)₂; los otros picos de difracción corresponden a la ferrihidrita. Mediante el tratamiento térmico se forma la hexaferrita como única fase; sólo se detecta la presencia de monoferrita de bario cuando el calentamiento es prolongado y se realiza a una temperatura máxima relativamente baja (< 700°C).

En el precursor, el contenido de agua es del orden del 16%, valor que concuerda con los resultados de difracción de rayos X. La pérdida de agua ocurre en diversas etapas. La mayoría de las bandas del espectro infrarrojo pueden asignarse a la ferrihidrita e indica sólo vestigios de carbonato.

Los espectros Mössbauer de los sólidos calcinados muestran la transformación de ferrihidrita en hexaferrita de bario, a través de la transformación de los dobletes anchos de los espectros de partículas superparamagnéticas con HFD's característicos en los cinco sextupletes bien resueltos que caracterizan a la hexaferrita de bario. A través de los espectros Mössbauer se pudo conocer la distribución de los iones hierro(III) en los cinco sitios cristalográficos característicos y el producto final indica una buena distribución de los iones hierro en esos sitios, condición necesaria para un material con propiedades magnéticas adecuadas.

Las características del precursor y su transformación térmica se discuten en base a la vía de síntesis elegida; los buenos resultados se relacionan con la química en solución y la cristalografía de los iones involucrados.

Se midieron las propiedades magnéticas macroscópicas del material con un magnetómetro SQUID. Se prestó particular atención a la influencia de la relación estequiométrica Fe:Ba inicial; los resultados indican que cuando se emplea un ligero exceso de bario en la etapa inicial, se mejoran las propiedades del material final. Este resultado se analiza en función de la pérdida de material y en la facilidad de cristalización del precursor. Bajo estas condiciones puede formarse una delgada capa de monoferrita de bario a nivel superficial que puede ser removida fácilmente mediante el lavado con ácido clorhídrico.

Los parámetros magnéticos de la hexaferrita sintetizada fueron: $M_s = 71 \text{ emu g}^{-1}$, $M_r = 39,9 \text{ emu g}^{-1}$, $H_c = 4400 \text{ Oe}$ y de la muestra sinterizada el producto $|BH|_{\text{máx.}} = 1,3 \text{ MG Oe}$. Estos valores indican que es un excelente material magnético, muy adecuado para el grabado magnético de información. Estas propiedades están influenciadas por la anisotropía magnética del material, y para estimar la contribución de las diversas formas de anisotropía se evaluaron los ciclos de histéresis magnéticos de los polvos diluidos en alúmina. Los resultados de estas mediciones junto con los obtenidos por la observación de las microfotografías (MEB), nos permiten demostrar que es difícil conseguir una buena dilución por una mezcla

simple, porque las partículas magnéticas tienden a aglomerarse; la dilución no es homogénea, excepto tal vez en las muestras más diluidas.

Se estudió la estabilidad de la hexaferrita de bario en solución acuosa debido a que se emplea un método por vía húmeda para su preparación. Se evaluó críticamente la información termodinámica disponible y se la complementó con determinaciones semicuantitativas de solubilidad, para poder construir el diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaO} - \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ (o NaOH), y poder así determinar los intervalos de estabilidad de la hexaferrita de bario y los intervalos en los cuales puede esperarse una disolución congruente o incongruente. Se muestra que en medios fuertemente ácidos podemos esperar una disolución total de la hexaferrita cuando es baja la relación sólido: líquido; en cambio en medios débilmente ácidos la reacción más importante es la transformación de hexaferrita en hematita (o goetita) con la disolución del bario. En medios levemente alcalinos, una moderada concentración de bario en solución es suficiente para estabilizar la hexaferrita.

Se midió la cinética del ataque de la hexaferrita en medio ácido; los resultados indican que el proceso comienza con la lixiviación de bario en una capa de 15 nm de espesor. El proceso continúa con una disolución lenta del hierro, acompañada por una lixiviación de bario de las capas internas; en consecuencia la cinética de disolución del hierro es lineal mientras que la del bario es desacelerada a valores bajos de pH. A mayores valores de pH, la concentración de hierro se aproxima al límite de solubilidad, la disolución se frena. La velocidad de disolución del bario también disminuye pero no llega a cero; podemos sugerir un proceso de difusión a través de una capa de espesor creciente. En este intervalo los resultados sugieren que el bloque S de la estructura no se disuelve y actúa como centro de nucleación para el crecimiento de las capas de óxido férrico incorporando los iones Fe que se disuelven del bloque R.

Se estudió la naturaleza de los sólidos sometidos a un prolongado ataque ácido por espectroscopía Mössbauer; no se detectó la presencia de otras fases sólidas en

concordancia con los resultados de los estudios cinéticos; tampoco se detectó una remoción selectiva de los iones hierro de algunos de los sitios cristalográficos característicos.

Se hicieron también, estudios cinéticos comparativos de la disolución de la monoferrita de bario. En este caso, las velocidades de disolución son mayores; aunque se observa también una lixiviación del bario, la capa de óxido férrico que se forma tiene menor poder pasivante, lo cual origina un comportamiento similar al de una disolución congruente; posiblemente la diferencia en el comportamiento frente a la disolución de ambos compuestos radica en la ausencia de bloques de hierro exclusivamente, en la monoferrita de bario. En consecuencia, la monoferrita puede ser removida por un lavado ácido en aquellos casos donde aparece durante el proceso de síntesis de la hexaferrita de bario.

Abstract

Powdered barium hexaferrite has been synthesised by a new wet method with good yields. Barium chloride addition to a strongly alkaline sodium ferrate (VI) solution (prepared by oxidation of ferric chloride with chlorine in alkaline media) brings about the precipitation of a precursor, essentially composed of ferrihydrite and crystalline barium hydroxide; goethite and mixed barium-iron oxides may also be present. Thermal treatment of this precursor yields the desired product at temperatures as low as 700°C, which is the lowest reported temperature of formation of highly crystalline barium hexaferrite. The product is composed of particles with the form of hexagonal slabs, with basal diameter in the order of 0,5µm.

The evolution of the structure and composition of the precursor during the thermal treatment was followed using various techniques: X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy, infrared interferometric spectroscopy, electron dispersion spectroscopy, thermogravimetry and differential thermal analysis.

Crystallisation takes place in the low temperature range, and the size of the crystallites increase up to 60 nm, at about 800oC. In the precursor, the only crystalline phase is Ba(OH)₂; other diffraction peaks correspond to ferrihydrite. Upon heating, pure barium hexaferrite is formed; only in cases of heating at low heating rates, and reaching low maximum temperatures (< 700 °C) is barium monoferrite observed.

The particles of the precursor show diameters of around 0.08 µm, and do not grow much during the crystallisation stage, although the shape adopts the form of hexagonal slabs; at higher temperatures (> 800°C), particles grow quasi-exponentially, due to sintering. Thus, particles of the obtained hexaferrite are composed of arrays of ordered crystallites, that resemble crystallographic habit.

The water contents of the precursor is of the order of 16%, in good agreement with the X-ray diffraction observations. Water is lost in several, poorly resolved

stages, the last of which coincides with the final crystallisation stage. The FTIR spectrum of the precursor is dominated by the bands assigned to ferrihydrite, and carbonate is shown to be practically absent.

The Mössbauer spectra of the heated samples show the evolution from ferrihydrite to barium hexaferrite, in the form of changes from spectra dominated by broad doublets attributable to superparamagnetic small particles with characteristic HFD's, to well resolved sets of sextuples characteristic of the hexaferrite. The occupancy of the different iron(III) crystallographic sites could be derived from the spectra, and the final product shows a good distribution of iron in the sites, as required for a material with good magnetic properties.

The characteristics of the precursor and of its thermal evolution are discussed on the basis of the chosen synthetic route, which is shown to be adequate in view of the solution and crystal chemistry of the involved ions.

The macroscopic magnetic properties of the synthesised material were measured using a SQUID magnetometer. In particular, attention was given to the influence of the starting Fe:Ba stoichiometric ratio; the results show that the best properties are obtained when some barium excess is used in the preparative stage. This result is discussed in terms of loss of material, and of the ease of crystallisation of the precursor. Under these conditions, some surface barium monoferrite may form, that can be easily removed by washing with hydrochloric acid.

The magnetic parameters of the synthesised hexaferrite were: $M_s = 71 \text{ emu g}^{-1}$; $M_r = 39,9 \text{ emu g}^{-1}$; $H_c = 4400 \text{ Oe}$; and in sinterized hexaferrite $|\mathbf{BH}|_{\text{máx.}} = 1,3 \text{ MG Oe}$. These figures correspond to an excellent magnetic material, very well suited for magnetic information recording. These properties are influenced by the magnetic anisotropy of the material, and the contribution of various forms of anisotropy was assessed by measuring the hysteresis cycle of the material diluted in alumina. The results, together with the results of MEB examination, demonstrate that the dilution by simple mixing is difficult to achieve, because the magnetic particles tend to

agglomerate, and dilution is not homogeneous, except perhaps in the highest dilution limits.

Because of the use of a wet synthetic method, the stability of barium hexaferrite in contact with aqueous solutions was also studied. The available thermodynamic data was critically assessed, and complemented with semiquantitative solubility determinations, in order to derive the phase diagram $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaO} - \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ (or NaOH), and find the ranges of stability of the hexaferrite, and the ranges in which congruent and incongruent dissolution stoichiometries could be expected. It is shown that in highly acid media, and especially when the ratio solid:liquid is low, total dissolution may take place, whereas in weakly acidic media the most important reaction is the transformation of the hexaferrite in hematite (or goethite), with dissolution of the barium. In alkaline media, modest dissolved barium concentrations (that depend on pH) suffice to stabilise the hexaferrite.

The kinetics of hexaferrite attack by acid solutions was measured; the results demonstrate that the process starts through the leaching of barium from a layer of the order of 15 nm. The following process is the slower dissolution of iron, accompanied by further barium leaching from inner layers; accordingly, the kinetic of iron dissolution are linear, whereas those of barium, at the lowest pH (2,4) are desaccelerator. At higher pH, the iron concentration eventually approaches the solubility limit, and iron dissolution is consequently arrested. Dissolution of barium is also slowed down, although it never reaches zero velocity; diffusion through layers growing in thickness and changing in diffusivity is diagnosed. In this range, data suggest that the **S** blocks of the ferrite structure may actually never dissolve, but act as nucleation centres for the growth of iron oxide layers, incorporating Fe(III) ions dissolved from the **R** blocks.

The nature of the solids subjected to extensive acid attack was studied by Mössbauer spectroscopy; no other solid phases could be detected, in agreement with

the implications of the kinetic studies; also, no preferential removal of any of the five crystallographically different iron ions could be detected.

For comparison, the kinetics of dissolution of the monoferrite were also measured. The rates are larger; although barium leaching is also observed, the lesser passivity of the iron oxide layer leads easily to a behaviour that approaches congruent dissolution; probably, the non-existence of purely ferric structural blocks in the monoferrite are responsible for the difference. Consequently, whenever the monoferrite is formed in the course of hexaferrite synthesis, removal by acid washing is adequate.

Prólogo

Los materiales magnéticos fueron empleados por el hombre desde los albores de la civilización. En tiempos modernos, se han sintetizado una variedad muy grande de materiales magnéticos cuyas propiedades han permitido su uso en importantes aplicaciones.

El fenómeno de magnetismo está íntimamente vinculado con los óxidos de hierro. El mismo nombre del fenómeno deriva del mineral magnetita, el óxido ferroso-férrico Fe_3O_4 , de estructura de espinela. Muchos de los materiales magnéticos sintetizados en tiempos modernos son óxidos mixtos del tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MO}$; entre ellos la hexaferrita de bario $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, que es un material magnético con diversas aplicaciones tecnológicas.

Este compuesto fue preparado comercialmente por primera vez por la empresa Philips en 1951 bajo el nombre de "Ferroxdure". La importancia económica de la hexaferrita se debe a la sencillez del proceso de obtención a partir de materia prima de bajo costo, y a sus excelentes propiedades magnéticas, comparables a las de los imanes metálicos en base a cobalto. Otra característica relevante a considerar es su notable estabilidad termodinámica.

La hexaferrita de bario se usa en la producción de materiales magnéticos de diverso uso: desde imanes permanentes del material sinterizado, burletes de heladeras y circuitos de altoparlantes, hasta material particulado para registro magnético perpendicular como en tarjetas de crédito. En nuestro país se fabricó para las aplicaciones más sencillas pero en la actualidad aún esta actividad está discontinuada. Los países más avanzados en la tecnología de la hexaferrita de bario para material de grabado son EEUU y Japón, que trabajan intensivamente en el desarrollo de pigmentos magnéticos dispersos en diversos polímeros.

El método tradicional de síntesis de la hexaferrita de bario es por vía seca y conduce a la formación de partículas multidominio que deben ser molidas

posteriormente para mejorar las propiedades magnéticas del material. Las propiedades involucradas en el registro de información y tarjetas de crédito están determinadas por la morfología de las partículas y la producción se orienta a la obtención de pequeñas plateletas, menores que $1\mu\text{m}$, y con una relación diámetro/espesor mayor que 5. Este campo de aplicación fue el origen del creciente interés en el estudio y preparación de partículas pequeñas monodispersas (uniformes en tamaño y forma), en particular en las distintas fases coloidales de los óxidos de hierro. La síntesis por vía húmeda es sin duda la más versátil para la preparación de este tipo de partículas.

El presente trabajo se centra en el estudio de la síntesis de hexaferrita de bario en forma de partículas de morfología controlada, en la caracterización de las propiedades magnéticas del material obtenido, y en el estudio de la estabilidad de la ferrita de bario en contacto con medios acuosos.

Los resultados se presentan en tres capítulos, que siguen a una introducción general (Capítulo I). El Capítulo II presenta un nuevo método de preparación por coprecipitación química y explora el desarrollo de este método a través de la transformación térmica del precursor. El Capítulo comienza con una descripción de las estructuras cristalinas relacionadas con la hexaferrita de bario, sigue con una revisión de algunos métodos de preparación de la hexaferrita y finalmente presenta los resultados y discute el método de síntesis propuesto.

El Capítulo III explora la influencia de la morfología de las partículas y el tamaño de los cristalitas sobre las propiedades magnéticas del material preparado a diversas temperaturas. Para ello, se presentan las mediciones de tamaño de partícula y de cristalito en función de la temperatura de procesamiento, y se discuten los resultados a la luz de las ideas usuales sobre mecanismos de cristalización y de precipitación desde medios acuosos. También se discute en detalle la anisotropía magnetocristalina uniaxial y se presentan los resultados de las mediciones en función de la temperatura y de las características de la muestra.

El Capítulo IV presenta un estudio de la estabilidad de la hexaferrita de bario en soluciones acuosas neutras y moderadamente ácidas. Los resultados son no sólo de interés académico; durante la molienda húmeda del material obtenido por vía seca a escala industrial, tienen lugar fenómenos similares a los aquí estudiados. Se describe el proceso de disolución a diferentes pH a través de un esquema que da cuenta de los resultados experimentales. Al final del Capítulo se explora el comportamiento de la monoferrita de bario en medios ácidos y se comparan los resultados de la disolución de los dos compuestos.

Cada uno de los capítulos contiene introducción, parte experimental, resultados y las correspondientes conclusiones. Para facilitar la lectura, el Capítulo I introduce el tema de materiales magnéticos en general, con énfasis en los de interés tecnológico. Se describen brevemente las aplicaciones tecnológicas de los óxidos de hierro en forma de materiales particulados como materiales para registro de información.

Al final de la Tesis se presentan las Conclusiones Generales.

Capítulo I

Materiales Magnéticos de Interés Tecnológico

En este Capítulo se tratan algunos conceptos relacionados con las propiedades magnéticas de los materiales. Se intenta vincular las propiedades magnéticas de los átomos con las aplicaciones de los materiales magnéticos de interés tecnológico.

I-1 Materiales magnéticos

Todas las sustancias son magnetizadas en mayor o menor grado, y con distinto signo, por un campo magnético aplicado. Se conocen diferentes tipos de magnetismo, cada uno asociado con las características del acoplamiento de los dipolos atómicos. Comenzaremos recordando las propiedades magnéticas de los átomos.

I-1.1 Propiedades magnéticas de los átomos

Las partículas capaces de contribuir a generar un momento magnético no nulo en la materia son los electrones. Si bien los núcleos pueden tener un momento angular no nulo, el momento magnético asociado será despreciable frente al de los electrones porque su masa es mucho más grande.

El electrón tiene dos momentos angulares característicos: *el momento angular orbital (j_l)* y *el de espín (j_s)*; ambos están cuantizados. En átomos plurielectrónicos no muy pesados, los momentos de espín y orbital de cada electrón se suman vectorialmente por separado:

$$L = \sum l \quad (1)$$

$$S = \sum s \quad (2)$$

En estos casos se dice que ambos momentos están desacoplados. El momento angular total viene dado por el momento total \mathbf{J}

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (3)$$

De esta manera, para un átomo o ion caracterizado por L y por S , \mathbf{J} puede tomar cualquier valor entero entre $L + S$ y $|L - S|$; hay $(2L+1)(2S+1)$ subniveles, que definen la multiplicidad del estado electrónico. El estado electrónico fundamental es el que corresponde al valor máximo de S en la ecuación (1) (principio de máxima multiplicidad de espín de Hund), y al valor máximo de L en la ecuación (2) compatible con el principio de máxima multiplicidad de espín.

El vector momento magnético \mathbf{m} de un átomo o ion en el espacio libre, donde \mathbf{m} es colineal con \mathbf{J} , está dado por (4), donde g es el factor de Landé, relación giromagnética o factor de descomposición espectral y $\mu_B = \mu_o e h / 4\pi m_e = 1,1653 \times 10^{-29}$ Wb/m es el magnetón de Bohr.

$$\mathbf{m}_j = g \mu_B \mathbf{J} \quad (4)$$

Un átomo con $\mathbf{J} \neq 0$ actúa como un imán diminuto y tratará de orientarse en un campo magnético. La energía de interacción E de los dipolos magnéticos atómicos aislados, de momento \mathbf{m} , con campos magnéticos externos \mathbf{H} viene dada por:

$$E = \mu_o \mathbf{m}_{jH} \mathbf{H} \quad (5)$$

donde \mathbf{m}_{jH} es la componente del momento magnético en la dirección del campo \mathbf{H} y $\mu_o = 4\pi \times 10^{-7}$ H m⁻¹ es la permeabilidad del vacío. El módulo del momento magnético se relaciona con el magnetón de Bohr:

$$m_j = k \mu_B \quad \text{con } k = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

Por (6), el momento magnético resulta un múltiplo pequeño del magnetón de Bohr, por ello se acostumbra medir m_j para átomos y moléculas en unidades de magnetones de Bohr. De (4) y (5), se llega a (7) [1]:

$$E = g \mu_o \mu_B \mathbf{J} \mathbf{H} \quad (7)$$

donde g toma el valor 2 para el momento de espín y 1 para el momento orbital.

Los niveles de energía del sistema en un campo magnético, para un espín único sin momento orbital, con $g = 2$ y $m_J = \pm 1/2$ son entonces

$$E = \pm \mu_0 \mu_B H \quad (8)$$

Este desdoblamiento se muestra en la Fig. 1:

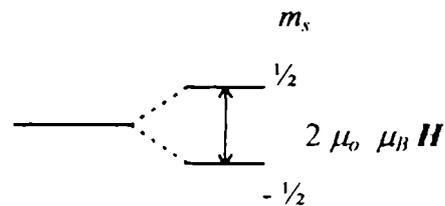


Fig. 1 Esquema del desdoblamiento de los niveles de energía para un electrón, en un campo magnético H . En el estado de baja energía el momento magnético es paralelo al campo magnético.

Los valores de E , para valores de campo magnético H accesibles a la experimentación, son pequeños, por lo que las diferencias de energía en los subniveles correspondientes a los distintos números cuánticos m_J , a temperatura ambiente, son menores que kT :

$$\Delta E = E(J_1) - E(J_2) = g \mu_0 \mu_B \Delta J H \ll kT \quad (9)$$

lo que conduce a poblaciones muy parecidas en ambos subniveles, si los mismos eran degenerados en ausencia de campo magnético. La relación (9) se manifiesta claramente en el efecto Zeeman y en el fenómeno de paramagnetismo.

1-1.2 Manifestaciones macroscópicas del magnetismo en la materia

En cualquier muestra material, el momento magnético total por unidad de volumen de magnetización I o simplemente magnetización, será el resultado de la sumatoria vectorial de todos los momentos magnéticos individuales:

$$I = \sum m \quad (10)$$

En un sólido constituido por átomos con momentos atómicos nulos, el vector momento magnético total I también será nulo y casi no se verá afectado por la aplicación de un campo externo. Este comportamiento es el *diamagnético*.

En un sólido constituido por una colección de dipolos magnéticos (átomos) independientes entre sí, los dipolos están orientados al azar: I vale cero. Al someter ese sólido a la acción de un campo magnético externo, se define una orientación preferencial para los dipolos magnéticos, ya que la energía de las distintas orientaciones posibles no son iguales. La distribución de los dipolos en las distintas orientaciones viene dada por la ley de Maxwell-Boltzmann, y si ΔE es pequeño en comparación con kT (ver ecuación 9), las poblaciones son muy parecidas, el valor de la magnetización I será pequeño para cualquier valor razonable de H . Este comportamiento se conoce como *paramagnetismo*.

Los materiales magnéticos más interesantes no pertenecen a ninguna de estas dos clases. Son sólidos que contienen átomos paramagnéticos, pero que interactúan electrónicamente (se acoplan) entre sí. Este acoplamiento da origen a los fenómenos de *ferro* y *ferrimagnetismo* (entre otros).

Fenomenológicamente, la clasificación de los materiales se basa en su comportamiento al ser sometidos a un campo magnético inhomogéneo, de gradiente ($\partial H/\partial z$):

a) sustancias diamagnéticas: experimentan una fuerza de repulsión muy débil, y se mueven en el gradiente hacia afuera del campo.

b) sustancias paramagnéticas: experimentan una fuerza, también pequeña pero atractiva.

c) sustancias ferromagnéticas: experimentan fuerzas atractivas muy altas.

Dado que la fuerza observada viene dada por la ecuación (11), esta clasificación está relacionada con comportamientos muy diferentes de la densidad de magnetización I .

$$\mathbf{f} = I(\partial H/\partial z) \quad (11)$$

I-1.3 Algunas relaciones entre magnitudes magnéticas

La magnetización I se define como el momento magnético por unidad de volumen. El momento magnético por unidad de masa M , se vincula con I a través de la densidad del material ($I = M \delta$).

En el vacío, la intensidad del campo magnético H y la inducción magnética o densidad de flujo magnético B están relacionados por:

$$B = \mu_0 H \quad (12)$$

En un medio material que contiene una sustancia magnética que induce una magnetización:

$$B = \mu H = \mu_0 (H + I) \quad (13)$$

donde μ es la permeabilidad magnética. H e I están vinculadas pues por la permeabilidad relativa, $\bar{\mu} = \mu / \mu_0$

$$I = (\bar{\mu} - 1) H \quad (14)$$

La magnitud $(\bar{\mu} - 1)$ se conoce como susceptibilidad magnética del material χ :

$$\chi = (\bar{\mu} - 1) = I / H \quad (15)$$

Estas relaciones son las aceptadas en el sistema de unidades S.I. (ver Apéndice).

En el sistema cgs las relaciones se modifican con el factor 4π :

$$B = H + 4\pi I \quad (16)$$

Con muy pocas excepciones, las propiedades magnéticas de materiales utilizados en el registro de información, se informan en el sistema c.g.s. Por lo tanto, los resultados experimentales presentados en la sección III-3, se expresan en este sistema de unidades.

I-1.4 Diamagnetismo y paramagnetismo

Se observa que para sustancias dia- y paramagnéticas, I es proporcional al campo aplicado H ; en la ecuación (15) χ , la susceptibilidad magnética, es pequeña y constante a cada temperatura.

En la Fig. 2 se esquematiza el comportamiento de un material cuando se lo coloca en un campo magnético externo H .

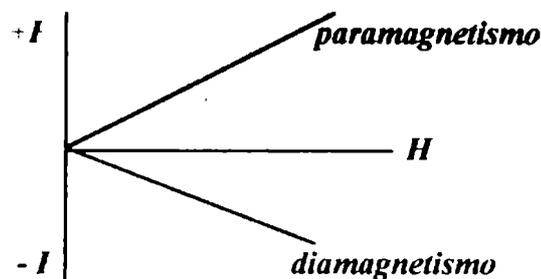


Fig.2 Respuesta de un material en un campo magnético externo.

En sustancias diamagnéticas, para $H = 0$, $I = 0$. Los átomos tienen momento magnético nulo, y el muy pequeño efecto producido por H se debe a la perturbación del movimiento de los electrones; χ es negativo (Tabla 1) porque se trata de una inducción electromagnética que genera un campo que se opone a H .

Las sustancias paramagnéticas también cumplen con la relación (15) aún cuando los átomos individuales poseen un momento magnético no nulo. En este caso la susceptibilidad es positiva (Tabla 1), ya que I aumenta al aumentar H . Esto ocurre por el efecto orientador de los momentos magnéticos individuales por acción de H . Dado que este efecto orientador se opone al desorden térmico, la susceptibilidad alcanzada por acción de un campo H es mayor cuando menor es la temperatura.

La Tabla 1 permite comparar las magnitudes características de materiales que presentan diferente comportamiento magnético.

Tabla 1

Tipo de material	Ejemplo	χ	$\bar{\mu} = I \cdot \chi$
diamagnético	Cu	$- 1,0 \times 10^{-5}$	0,99999
	Au	$- 3,6 \times 10^{-5}$	0,999964
paramagnético	Li	$+ 4,4 \times 10^{-5}$	1,000044
	Pd	$+ 7,9 \times 10^{-4}$	1,00079
ferromagnético	Fe	$1,4 \times 10^6$	$1,4 \times 10^6$
	Co	$1,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$
ferrimagnético	Fe ₃ O ₄	99	100
	ferritas	5×10^3	5×10^3

Susceptibilidad y permeabilidad relativa de algunos materiales. Los valores de los materiales ferro- y ferrimagnéticos corresponden a bajos campos aplicados. Las magnitudes tabuladas son adimensionales [2].

En cualquier caso, si hay N momentos magnéticos individuales por unidad de volumen y si $\overline{m_{II}}$ es la componente media del momento magnético de los átomos en la dirección del campo aplicado, la magnetización del material es

$$I = N \overline{m_{II}} \quad (17)$$

Las contribuciones de los dipolos magnéticos del material generan un campo denominado *molecular* (H_W) o *campo de Weiss* cuya magnitud es función de la naturaleza del material. H_W se relaciona con la magnetización I a través del factor Λ :

$$H_W = \Lambda / \mu_0 I \quad (18)$$

Cada átomo siente un campo local total (H_I) que es la suma del campo aplicado (H) y el campo molecular.

$$H_l = H + \Lambda I / \mu_0 \quad (19)$$

En materiales paramagnéticos el campo molecular es del orden del campo de Lorentz,

$$H_W = \frac{1}{3} \mu_0 I \quad (20)$$

de manera que

$$H_l = H + \frac{1}{3} \mu_0 I \quad (21)$$

Introduciendo (15) en (21)

$$H_l = H + \chi H / 3 \mu_0 = H (1 + \chi / 3 \mu_0) \quad (22)$$

En las sustancias dia- y paramagnéticas las contribuciones de los dipolos magnéticos individuales son despreciables ($\chi \ll 1$), ver Tabla 1, y el campo local es casi idéntico al campo aplicado,

$$H_l \approx H \quad (23)$$

El valor medio de la proyección del momento magnético [1] sobre la dirección del campo magnético, se calcula mediante la ecuación (24):

$$\overline{m_{Jl}} = \frac{g \mu_B \sum_{J_i=-J}^{+J} J_i \exp(g \mu_B H J_i / kT)}{\sum_{J_i=-J}^{+J} \exp(g \mu_B H J_i / kT)} \quad (24)$$

Para el caso de campos accesibles y temperaturas no muy bajas, se cumple:

$$g \mu_B H J / kT \ll 1$$

Combinando (22) y con (15) y (17), se llega a (25)

$$\chi = (\mu_0 N / 3kT) J(J+1) g^2 \mu_B^2 = (\mu_0 N / 3kT) (m_{eff})^2 \quad (25)$$

que provee la interpretación de la ecuación de Curie, característica de las sustancias paramagnéticas:

$$\chi = C / T \quad (26)$$

El valor de la constante de Curie C refleja las propiedades magnéticas intrínsecas de los átomos magnéticos:

$$C = (N m_{eff}^2 \mu_0 / 3k) \quad (27)$$

donde $m_{eff} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ es el momento magnético efectivo de cada átomo. Esta ecuación considera tanto la contribución del momento de espín S como del momento angular L . Cuando la interacción entre iones es muy grande, el movimiento orbital se “congela” y sólo el espín contribuye al momento magnético [1]. En los elementos de transición más livianos la contribución de L suele ser despreciable, y la fórmula de espín sólo (28) representa bien el paramagnetismo de una serie grande de compuestos:

$$m_{eff} = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B \quad (28)$$

donde ya se ha introducido el valor $g = 2$ correspondiente a los electrones.

I-1.5 Acoplamiento entre átomos paramagnéticos en sólidos: ferromagnetismo y antiferromagnetismo

En toda la discusión anterior se supuso que el campo magnético en el interior del sólido (H_i) era idéntico al campo aplicado (H), ya que la contribución de I era despreciable (ver 21 y 23). Esto ocurre en las sustancias dia y paramagnéticas donde $I \ll H$. Para discutir los fenómenos de acoplamiento es necesario hacer una distinción entre ambas magnitudes, pues en muchos casos $I \gg H$.

El ferromagnetismo no puede ser atribuido a la interacción magnética de dipolos. Podemos explicarlo aceptando que en (19) A toma un valor mucho mayor que el que provendría de la interacción magnética de dipolos (0,33).

I-1.5.1 Tipos de interacción entre átomos magnéticos

Las interacciones magnéticas pueden describirse como las de *intercambio directo*, de *superintercambio*, de *intercambio indirecto* y de *intercambio itinerante* [9].

La interacción catión-catión o *directa* se presenta cuando la distancia de separación entre los dos átomos vecinos permite el solapamiento de los respectivos orbitales. Este fenómeno se observa en algunos metales de transición con su capa d

incompleta como el α -Fe, Co, Ni, una serie de aleaciones de manganeso, por ejemplo, MnSb, MnBi, y en algunas tierras raras con su capa f incompleta.

La interacción catión-anión-catión o de *superintercambio* se presenta en muchos óxidos de metales de transición cuando la distancia entre los iones que interactúan es demasiado grande para el intercambio directo. En el mecanismo de superintercambio, los iones O^{2-} intermedios vinculan a dos cationes. La Fig. 3 presenta un esquema de este tipo de interacción entre dos iones A y B enlazados por un tercer ion C que posee las siguientes características:

- 1- Para una fuerte interacción las distancias interiónicas CA y CB no deben ser mucho mayores que las sumas de los radios atómicos.
- 2- La interacción más fuerte ocurre cuando los iones A y B están diametralmente opuestos con respecto al ion C interpuesto; cuando las líneas CA y CB forman entre sí un ángulo de 90° , la interacción es más débil.

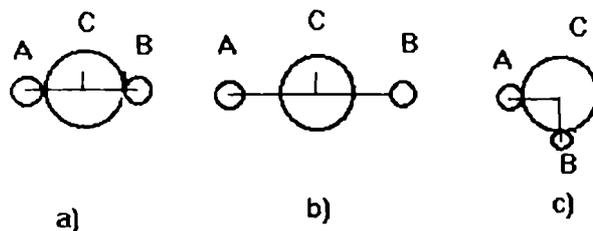


Fig. 3 a) Interacción de intercambio fuerte si las distancias interiónicas son casi iguales a la suma de los radios iónicos y el ángulo ACB es $\approx 180^\circ$. b) Interacción de superintercambio débil porque las distancias interiónicas son demasiado grandes. c) Interacción de superintercambio débil porque el ángulo ABC es $\approx 90^\circ$.

La *interacción indirecta* puede ocurrir entre los electrones de la capa f incompleta de algunos metales de tierras raras a través de los electrones de conducción, porque, generalmente, es muy pequeño el solapamiento de estos orbitales f .

La *interacción itinerante* es una interacción de intercambio que aparece en los metales entre los propios electrones de conducción.

I-1.5.2 Ferromagnetismo

Para calcular la susceptibilidad magnética cerca de la temperatura de Curie cuando Λ es grande, hay que analizar el comportamiento de los momentos magnéticos I de los átomos en el campo magnético local considerando acoplamiento atómico. De las relaciones (19) y (26):

$$I/H_l = I/(H + \Lambda I/\mu_0) = C/T \quad (29)$$

Reordenando, y usando la relación (15), el valor de la susceptibilidad tiene la forma:

$$\chi = \frac{C}{\left(T - \frac{C\Lambda}{\mu_0}\right)} \quad (30)$$

Si llamamos temperatura de Curie T_c al cociente $\frac{C}{\mu_0}\Lambda$ se llega a la llamada *ley de*

Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (31)$$

La temperatura de Curie es una propiedad intrínseca de cada sustancia, independiente de la forma de la muestra. Si $T > T_c$ el ferromagneto se comporta como un material paramagnético ordinario.

Para entender las propiedades magnéticas de un sistema de dos electrones, por ejemplo la molécula de hidrógeno, podemos considerar el Hamiltoniano de espines independientes, dado por (32):

$$H(\Psi) = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\Psi + V(r_1, r_2)\Psi = E\Psi \quad (32)$$

La solución de este Hamiltoniano conduce a dos estados y a dos autovalores de energía

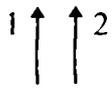
$$H \Psi_s = E_s \Psi_s \quad \text{y} \quad H \Psi_a = E_a \Psi_a \quad (33)$$

La configuración E_a corresponde al estado de *singlete* ($S = 0$), y E_s corresponde al de *triplete* ($S = 1$). La función de onda Ψ_s es *simétrica* porque no cambia de signo si los dos electrones son intercambiados; en cambio Ψ_a es *antisimétrica* (Fig.4). Las energías E_s y E_a pueden escribirse como:

$$E_a = E_0 - T_{12}; \quad E_s = E_0 + T_{12} \quad (34)$$

donde el término T_{12} es la *integral de intercambio* entre los electrones 1 y 2. El estado antisimétrico es el más bajo en energía si $T_{12} > 0$, y a la inversa si $T_{12} < 0$. La integral de intercambio mide la diferencia de energía entre ambos estados:

$$T_{12} = \frac{1}{2} (E_a - E_s) \quad (35)$$



(a)



(b)

Fig. 4 (a) Espines paralelos 1 y 2; configuración simétrica.

(b) Espines antiparalelos 1 y 2; configuración antisimétrica.

A 0 K, la energía de un ion, debida a la interacción con el campo aplicado y con el campo de todos los otros iones, es $-\mu_{mo} H_l$, donde H_l es el campo local y μ_{mo} es el máximo valor de la permeabilidad, correspondiente al estado fundamental (permeabilidad de saturación; por el desorden térmico, este valor disminuye al aumentar la temperatura). La magnetización de saturación es entonces $I_{So} = N\mu_{mo}$, donde N es el número de momentos individuales por unidad de volumen, por lo que H_l viene dado por (36)

$$H_l = H + \Lambda I_{So} / \mu_o = H + \Lambda N \mu_{mo} / \mu_o \quad (36)$$

Podemos escribir la energía de interacción como una suma de dos partes, una debida al campo aplicado $-\mu_{mo} H$ y una parte $-2zT_{12}S^2$ debido al intercambio, donde z es el número de vecinos más cercano de cada ion.

$$\mu_{mo}H_I = \mu_{mo}H \cdot \frac{\Lambda N \mu_{mo}^2}{\mu_o} = \mu_{mo}H \cdot 2zT_{12}S^2 \quad (37)$$

de modo que

$$\Lambda = \frac{2z\mu_o S^2}{N\mu_{mo}^2} T_{12} \quad \text{ó} \quad T_{12} = \frac{\Lambda N \mu_{mo}^2}{2z\mu_o S^2} \quad (38)$$

Como $(\Lambda / \mu_o) = (T_c / C)$, reemplazando la constante de Curie por su valor (ver relación 27) y poniendo $J = S$ ya que la interacción es debida a los espines, se obtiene:

$$T_{12} = \frac{3kT_c}{2zS(S+1)} \quad (39)$$

Esta ecuación implica que

$$T_c = \frac{Nm_{so}^2 \Lambda}{3k} \quad (40)$$

La ecuación (40) muestra que es posible determinar el valor de la integral de intercambio a partir del valor de la temperatura de Curie.

La expresión de T_{12} obtenida al resolver el problema de la interacción entre dos átomos en la molécula de hidrógeno es:

$$T_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \int \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_a^*(1) \psi_b(1) \psi_b^*(2) \psi_a(2) dr_1 dr_2 \quad (41)$$

donde $\Psi_a(1)$ es la función de onda del electrón 1 en el campo del núcleo del átomo a; $\Psi_b(2)$, la función de onda del electrón 2 en el campo del núcleo del átomo b y así sucesivamente; Ψ^* es la conjugada correspondiente; r la distancia entre los electrones en la molécula; r_{a2} y r_{b1} , las distancias del núcleo del átomo a al electrón 2 y del núcleo del átomo b al electrón 1 respectivamente y $dV_i = 4\pi r^2 dr_i$ (Fig.5).

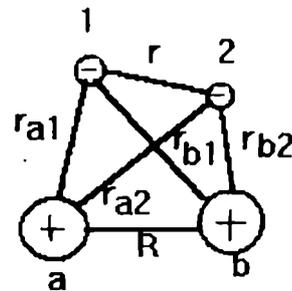


Fig. 5 Esquema de interacción

La adaptación de T_{12} de la molécula de hidrógeno para átomos polielectrónicos fue ampliamente discutida por numerosos autores como Bethe, Slater, Heisenberg y van

Vleck [3]. El modelo de Heisenberg permite expresar la interacción para el caso general de átomos con valores de espín cualquiera:

$$H_{\text{int}} = - \sum_i \sum_j T_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (42)$$

donde \mathbf{S}_i y \mathbf{S}_j son los espines de los átomos i y j ; la primera suma es sobre todos los átomos i del cristal, y la segunda es sobre todos los átomos vecinos próximos del átomo i .

El modelo de Heisenberg explica el ferromagnetismo en sólidos como Fe, Co y Ni y se puede aplicar la relación (42) para describir la interacción entre dos espines i, j , bajo algunas restricciones [3]. En el caso de óxidos del tipo MO donde M puede ser Mn, Fe, Co o Ni, se hace necesario introducir otras consideraciones porque el origen del acoplamiento antiferromagnético no puede ser el mismo que el que se considera para metales ferromagnéticos debido a que la unión en los óxidos y muchos compuestos similares es iónica y no metálica; las distancias intercatiónicas no permiten que los electrones $3d$ puedan formar bandas de ancho apreciable (como ocurre en los óxidos TiO y VO).

Nesbet [3] estudió el problema de la interacción en óxidos y formuló la siguiente expresión para evaluar el signo de T_{ij}

$$T_{ij} = \frac{1}{4S^2} \{C - (D + E)\} \quad (43)$$

donde C es la suma de integrales electrostáticas de intercambio entre dos iones paramagnéticos similares y es de la forma:

$$C = \sum \{ \Psi_a^*(1) \Psi_b^*(2) \frac{e^2}{r} \Psi_a(2) \Psi_b(1) dr_1 dr_2 \} \quad (44)$$

Como las integrales de intercambio bielectrónicas entre orbitales ortonormales se definen positivas, resulta ser $C > 0$, lo que conduce a un acoplamiento ferromagnético. En aisladores iónicos o semiconductores, los cationes están lo suficientemente alejados como para que la contribución de este término sea muy pequeña aún entre vecinos próximos. D es la contribución de la correlación de

superintercambio y K es la contribución de la deslocalización de superintercambio. Ambos términos tienen el mismo signo. D es numéricamente mayor que K y aporta la mayor contribución a la integral de intercambio: está relacionada con el solapamiento de los orbitales entre el átomo magnético y el anión. Como el acoplamiento más frecuente es antiferromagnético, D y K van precedidos por un signo negativo.

Podemos considerar, entonces, que la integral de intercambio T_{ij} tiene dos componentes que compiten entre sí: una componente negativa antiferromagnética T_{ij}^{AF} y una componente positiva ferromagnética T_{ij}^F .

$$T_{ij} = T_{ij}^{AF} + T_{ij}^F \quad (45)$$

La componente T_{ij}^{AF} es proporcional a la densidad de solapamiento entre los orbitales magnéticos (por ejemplo orbitales d con electrones desapareados). Es equivalente a la formación de un enlace químico débil. Cuando por razones de simetría en la estructura cristalina la contribución del solapamiento se hace mínima (orbitales ortogonales), prevalece el término $C > 0$ que conduce a un acoplamiento ferromagnético.

Los valores teóricos calculados mediante (43) fueron corroborados por mediciones experimentales de la temperatura de Néel (T_N) en algunos óxidos antiferromagnéticos como MnO, FeO, CoO y NiO, empleando la relación (36).

I-1.5.3 Antiferromagnetismo

Si T_{12} es negativa, como en la mayoría de los monóxidos y sesquióxidos de elementos de la primera serie de transición, los espines de los cationes vecinos más cercanos tienden a orientarse *antiparalelamente* a través del anión (ver Fig.3).

En un sólido tridimensional, la configuración más simple resultante de un acoplamiento antiferromagnético entre vecinos próximos, es la de dos subredes caracterizadas por N iones magnéticos A y B respectivamente con momentos magnéticos dados por $N_j m_j$; según (4); los átomos de cada subred interaccionan

fuertemente con los átomos de la otra subred y muy débilmente entre sí. Podemos considerarlas como dos subredes ferromagnéticas antiparalelas. Se pueden presentar dos situaciones:

* Que los momentos de las dos subredes sean iguales $N_A \mathbf{m}_A = N_B \mathbf{m}_B$; en consecuencia, el momento neto del sólido es cero. Este modelo particular describe el antiferromagnetismo; no hay magnetización resultante neta, $I = 0$.

* Que los momentos de las dos subredes no sean iguales $N_A \mathbf{m}_A \neq N_B \mathbf{m}_B$; en este caso, aparece una magnetización espontánea neta ($I \neq 0$), pese al tipo de interacción antiferromagnética. Este fenómeno origina el ferrimagnetismo.

El ordenamiento antiferromagnético ocurre hasta una cierta temperatura ($T < T_N$) conocida como temperatura de Néel, T_N , que corresponde a una temperatura de transición orden \leftrightarrow desorden. Al elevarse la temperatura, el acoplamiento antiferromagnético va desapareciendo por la agitación térmica; la magnetización de cada una de las subredes del material antiferromagnético disminuye, pero de tal modo que a todas las temperaturas se compensan entre sí los momentos magnéticos de las subredes. En el punto de Néel la magnetización de cada subred se anula y el antiferromagneto pasa al estado paramagnético. Para $T > T_N$ la orientación está más o menos perturbada por la agitación térmica y se encuentra que la susceptibilidad está dada por:

$$\chi = C / (T + T_N) \quad (46)$$

En la Fig. 6 se muestra la influencia de la temperatura sobre la susceptibilidad magnética en sólidos para, ferro y antiferromagnéticos.

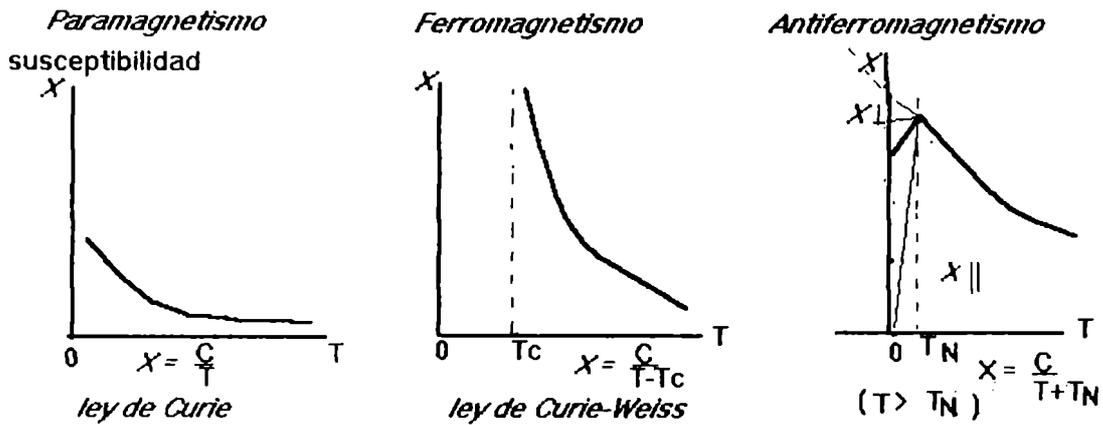


Fig. 6 Influencia de la temperatura sobre la susceptibilidad magnética. En un sólido antiferromagnético, por debajo de la temperatura de Néel, los espines se orientan antiparalelamente. En la curva, que corresponde a un material policristalino (MnF_2), se indica además la susceptibilidad medida en forma paralela y perpendicular al eje tetragonal.

I-1.5.4 Ferrimagnetismo

Como se vio, el ferrimagnetismo es un antiferromagnetismo no compensado. Este comportamiento es típico de muchas ferritas (de ahí su nombre), incluyendo la hexaferrita de bario. Las ferritas son en general antiferro o ferrimagnéticas, debido a la existencia de dos o más subredes magnéticas en el material (ver I-1.5.3), generadas por acoplamientos antiferromagnéticos. La interacción de intercambio en los materiales antiferro y ferrimagnéticos es de superintercambio. En dicha interacción participan los electrones apareados del oxígeno, del azufre y de otros elementos que se encuentran entre los iones magnéticos de la red.

I-1.6 Anisotropía magnética

Hemos visto que las interacciones de intercambio y de superintercambio producen el acoplamiento de los espines entre iones vecinos, lo que da origen al ferromagnetismo, al antiferromagnetismo (compensado), o al ferrimagnetismo (no compensado). En cada uno de los tres casos, la orientación relativa de cada uno de los espines está especificada, pero el espín resultante del sistema puede rotar en el espacio, sin modificar la energía de intercambio; esto ocurre si la rotación es coherente (o sea, si la rotación no modifica la orientación relativa entre espines).

En un monocristal cúbico, fijo en el espacio, hay tres direcciones equivalentes, de modo que la energía magnética, al rotar I en el espacio, toma tres veces el mismo valor. Las direcciones a lo largo de las cuales la energía se minimiza, son las direcciones de fácil magnetización. En un cristal uniaxial como el hexagonal, existirá una dirección de fácil magnetización (frecuentemente a lo largo del eje c). Estas *direcciones de fácil magnetización* están separadas entre sí por la barrera de energía de anisotropía: para rotar el espín es necesario superar esta barrera de anisotropía magnética. La energía de anisotropía contiene un término relacionado con la simetría cristalina del material y es proporcional a una constante característica del mismo, conocida como constante de anisotropía K . La anisotropía magnética está gobernada por los mecanismos de rotación de espín que son sensibles a las propiedades intrínsecas (estructura cristalina) y extrínsecas (forma y tamaño de las partículas, ver I-1.9). La anisotropía define la calidad de un material magnético, por lo que este tema se retomará en el Capítulo III cuando evaluemos la calidad del sólido sintetizado en el presente trabajo; allí se discutirá en detalle las diversas contribuciones a la anisotropía y su influencia sobre los parámetros que caracterizan un material magnético. Adelantándonos a ese tratamiento, en las secciones siguientes haremos breves consideraciones sobre el tema.

I-1.7 Partículas monodominio

La alineación de los momentos magnéticos de átomos adyacentes origina en los sólidos ferro-, antiferro- y ferrimagnéticos un momento magnético neto; por lo tanto, su microestructura se compone de pequeños dominios conceptualmente análogos a los granos de un material policristalino. Dentro de cada dominio los momentos magnéticos de los átomos están alineados en una única dirección.

Supongamos que tenemos un monocristal bidimensional cuadrado plano, esquematizado en la Fig. 7. Hay dos direcciones equivalentes de fácil magnetización, que en el dibujo se ha supuesto son la horizontal y vertical. Todos los dominios tienen una orientación cristalográfica común, pero los dominios adyacentes difieren en la orientación de los momentos magnéticos, que puede ser cualquiera de las cuatro posibilidades energéticamente equivalentes a lo largo de las direcciones preferenciales.

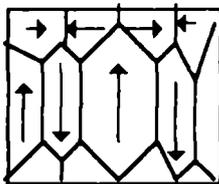


Fig. 7 Esquema de un monocristal bidimensional cuadrado plano donde se indican los dominios magnéticos con diferente orientación.

Entre los dominios hay un área de grosor finito ($\sim 100 \text{ \AA}$) llamada *pared de Bloch* o pared de dominio. El cambio de alineación de un dominio a la del siguiente, es gradual dentro de la pared que delimita una región donde los momentos magnéticos cambian su orientación en 180° (Fig. 8).

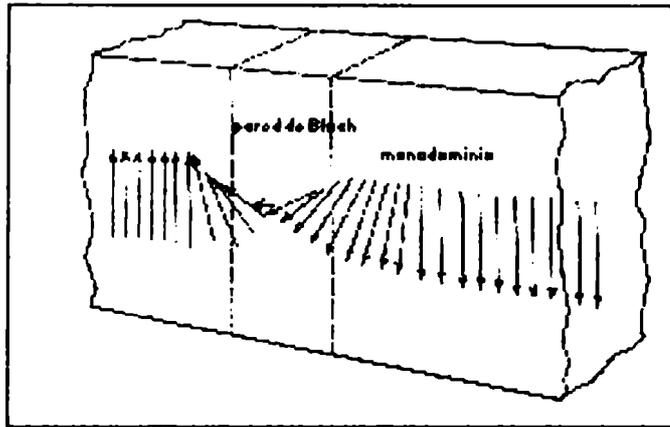


Fig. 8 La pared de Bloch es una angosta región del orden de 100 Å donde los momentos atómicos cambian su orientación: en el caso del dibujo en 180°.

Para pequeñas partículas de un sistema magnéticamente ordenado, existe un tamaño crítico, debajo del cual cada partícula constituye un *monodominio* en un campo aplicado nulo. El momento magnético neto de un monodominio introduce una contribución a la energía total, cuyo valor es proporcional al cuadrado de M_s (magnetización de saturación, ver 1-1.8,9) y al volumen d^3 del monodominio. El crecimiento del monodominio por lo tanto hace aumentar la energía, y se vuelve favorable la aparición de la pared de Bloch, que produce la desmagnetización macroscópica. Consideremos un pequeño monocristal de un material con anisotropía uniaxial de diámetro d , que contiene una pared de Bloch [4] (Fig. 9). La energía de formación de la pared es proporcional a la energía de superficie, por lo que la energía total viene dada por:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{de desmagnetización}} + E_{\text{pared}} = C_1 M_s^2 d^3 + C_2 \sigma d^2 \quad (47)$$

donde σ es la energía de la pared por cm^2 y C_1 y C_2 son constantes. Por lo tanto, la pared será estable, sólo si el diámetro supera el valor crítico, según:

$$d_c = \frac{C_2 \sigma}{C_1 M_s^2} \quad (48)$$

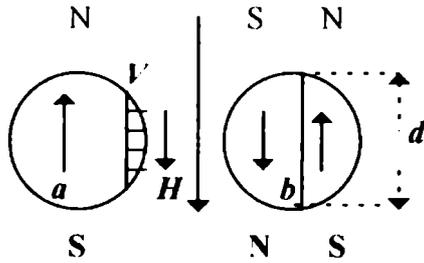


Fig. 9 Pequeña partícula esférica con simetría axial en la que comienza a formarse y a crecer la pared de Bloch (a), hasta que la partícula queda dividida en dos dominios magnéticos (b). Se indican los polos del campo desmagnetizante (es el campo que se crea dentro de la partícula por el momento magnético inducido en la misma al aplicar el campo externo H).

En la mayoría de los materiales magnéticos d_c es del orden de varias decenas o centenas de nanómetros. Por ejemplo, se han calculado valores de $0,01\mu\text{m}$ para esferas de Fe^0 ; y de $0,4\mu\text{m}$ para MnBi [20, 40]. Para la hexaferrita de bario, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, el valor de d_c es del orden de $1\mu\text{m}$ a temperatura ambiente, que es el tamaño de partícula final luego de someterlo a los procesos industriales usuales de molienda (ver Capítulo II).

I-1.8 Ciclo de Histéresis Magnética

Al aplicar un campo magnético externo a un monocristal de material ferro o ferrimagnético, la magnetización M aumenta rápidamente al comienzo debido a la alineación de los momentos atómicos en la dirección paralela al campo aplicado H . Los dominios orientados en la dirección del campo aplicado crecen a expensas de aquellos que no están favorablemente orientados. Durante este proceso la pared de Bloch se desplaza para favorecer el crecimiento de los dominios alineados con el campo. El proceso se esquematiza en la Fig. 10.

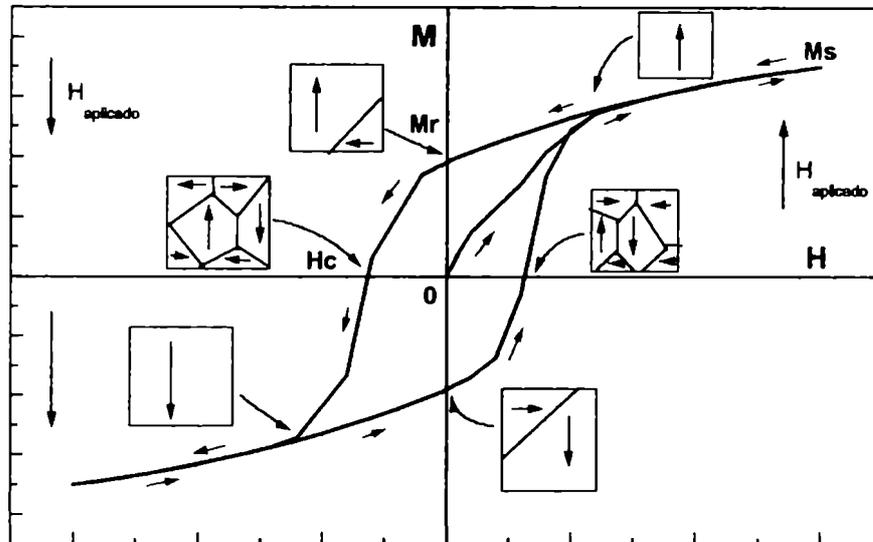


Fig. 10 *Modificaciones en la orientación de los momentos magnéticos de los dominios durante el ciclo de histéresis de un monocristal de un material ferromagnético. Obsérvese el desplazamiento de la pared para favorecer la alineación de los momentos magnéticos. Las flechas rojas indican el sentido en el que se barre la curva de magnetización.*

Al comienzo del proceso de magnetización, cuando $M = 0$, el material está formado por diferentes dominios magnéticos individuales cuyos momentos magnéticos se anulan vectorialmente. Al aplicar el campo externo H las paredes comienzan a desplazarse para favorecer el crecimiento de los dominios cuya magnetización está alineada con el campo externo. Este proceso de rotación de los dominios es reversible hasta cierto valor de campo aplicado, en el intervalo de permeabilidad inicial. A mayores valores de H , la magnetización se incrementa rápidamente; en este proceso,

que tiene características irreversibles, ocurren desplazamientos de la pared, con crecimiento de los dominios orientados más adecuadamente.

En un sólido policristalino, estas ideas se aplican a cada pequeño cristal, siempre que el tamaño de los mismos sea mayor que d_c . En partículas más pequeñas, $d < d_c$, no puede formarse la pared de Bloch, y el mecanismo de respuesta al campo externo es distinto: aparecen fenómenos de rotación coherente de los dominios. Estos fenómenos se observan también en materiales heterogéneos con inclusiones o precipitados. El mecanismo de magnetización inversa por desplazamientos de la pared, característico de partículas multidominio, tiene lugar a bajos valores de campo, mucho menores de los que se requieren para rotar los dominios.

Cuando todos los dominios se orientan con el campo, la magnetización alcanza el valor de saturación M_s del material. Si el campo sigue aumentando, la magnetización se incrementa sólo marginalmente, mientras se perfecciona la alineación de los espines en defectos (puntuales o extendidos). Al disminuir el campo H , se pierde sólo parte del ordenamiento magnético, quedando el material con una magnetización remanente M_r aún en ausencia de campo externo. Para anular completamente la magnetización remanente es necesario aplicar un campo magnético de sentido contrario al anterior, campo que se conoce como campo coercitivo H_c . Si se incrementa aun más el campo magnético en la misma dirección, se vuelven a alinear los momentos magnéticos pero ahora en sentido contrario. Es interesante remarcar la simetría de la curva de histéresis así obtenida.

I-1.9 Propiedades magnéticas de los materiales

Las propiedades magnéticas de los materiales, pueden dividirse en *intrínsecas* y *extrínsecas*.

Las propiedades *intrínsecas* son las fundamentales del material en sí, se relacionan con la estructura cristalina: M_s (magnetización de saturación) y T_c

(temperatura de Curie). Las propiedades *extrínsecas* son en cambio muy sensibles al método de preparación del material ya que dependen de la forma y tamaño de las partículas que componen el sólido: H_c (campo coercitivo o coercitividad) y M_r (magnetización remanente).

Otra propiedad importante de un material magnético que se obtiene a partir del ciclo de histéresis magnética es el trabajo magnético por ciclo, que está relacionado con el valor máximo del módulo del producto BH , obtenido a partir de la curva B (inducción magnética, ver I-1.3) en función de H .

Como ya se dijo, la *magnetización de saturación* M_s es el valor máximo de magnetización que alcanza un material magnético, por la aplicación de un campo magnético externo lo suficientemente alto para alinear completamente los espines atómicos. Los valores de M_s están relacionados con la estructura cristalina: existencia de vacancias, sustituciones o variaciones en la población de los sitios. El valor teórico se calcula para una temperatura de 0 K, ya que el valor de la magnetización disminuye con la temperatura. La forma de la curva M_s vs T depende del tipo de material ferro o ferrimagnético; a modo de ejemplo la Fig. 11 muestra la variación de la magnetización de saturación con la temperatura informada para la hexaferrita de bario [4].

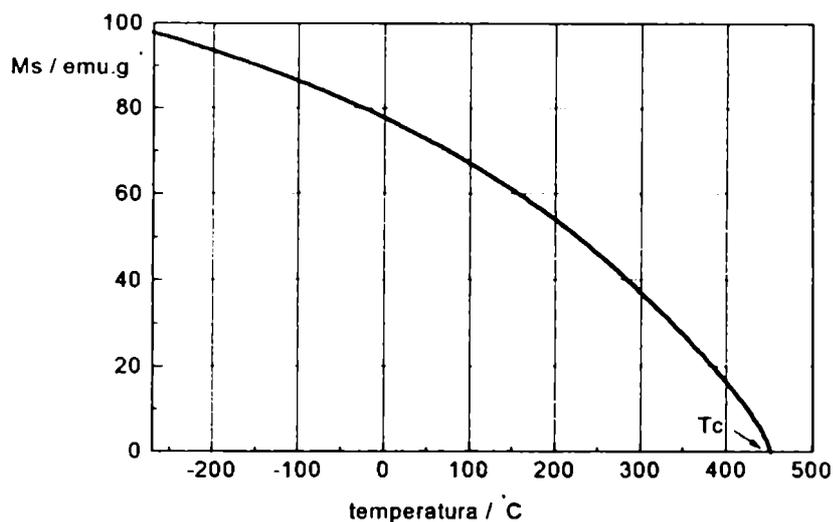


Fig. 11 Variación de la magnetización de saturación M_s de la hexaferrita de bario con la temperatura [4].

En realidad, la magnetización de saturación toma un valor bien definido cuando el campo magnético aplicado tiende a infinito. Cuando el campo aplicado aumenta (Fig. 10), la magnetización no satura totalmente mientras pueda mejorarse la alineación de espines, y en los ámbitos de H usuales la curva no se aplana del todo. Por este motivo, es necesario informar a qué valor de campo magnético se realiza la medición de M_s , para comparar datos experimentales con los de la literatura. Se puede calcular el valor de saturación a campo infinito en forma gráfica (ver Capítulo III-1.5). Se utilizan en general, los valores de M_s (emu g^{-1}), en reemplazo de I_s (emu cm^{-3}), para evitar los errores que pueden surgir por variaciones de la densidad aparente de las muestras pulverulentas.

La **temperatura de Curie** T_c es la temperatura a partir de la cual la agitación térmica anula los acoplamientos ferro- o antiferromagnéticos, y el material se torna paramagnético.

Es muchas veces difícil de determinar T_c con precisión, ya que hay materiales que modifican su estructura al ser calentados al aire; por ejemplo, la magnetita puede oxidarse parcialmente durante el calentamiento. T_c se determina habitualmente a partir de las curvas de magnetización en función de la temperatura (Fig. 11).

El **campo coercitivo** H_c es el valor de campo magnético que se debe aplicar para desmagnetizar completamente un material. Esta magnitud está fuertemente influida por la morfología de las partículas y por las interacciones entre las mismas. En el Capítulo III se ampliará la discusión del campo coercitivo y la naturaleza del material magnético.

La **magnetización remanente** M_r , es la magnetización que retiene un material, que ha sido saturado magnéticamente por la aplicación de un campo magnético externo, después que éste ha sido retirado. La magnetización remanente depende de la forma y tamaño de las partículas.

La relación M_r/M_s , en una distribución al azar de partículas monodominio está esencialmente determinada por la simetría cristalográfica; M_r/M_s , resulta ser $\approx 0,5$ para simetrías uniaxiales, y 0,83 a 0,87 para simetrías cúbicas. Logicamente, como M_r es una propiedad extrínseca y M_s intrínseca, la relación M_r/M_s , puede tomar valores muy variados cuando no se cumple la condición de partículas monodominio, o cuando las partículas son tan pequeñas que el comportamiento es superparamagnético [5].

El **trabajo magnético** $(BH)_{m\acute{a}x}$ mide de manera muy conveniente la potencia de un material magnético; $(BH)_{m\acute{a}x}$ está relacionado con el área encerrada en la curva de histéresis. Un material con valores altos de $(BH)_{m\acute{a}x}$ será apto para crear un campo magnético elevado con un pequeño volumen de material magnético. Debido a la histéresis, hay disipación de potencia si el campo H varía a través de un ciclo completo. La disipación de potencia por unidad de volumen, puede expresarse como:

$$W = f \int H dB \quad (49)$$

donde f es la frecuencia y $\int H dB$ es la disipación de potencia por ciclo. La integral representa el área del lazo de histéresis; altos valores de campo coercitivo están asociados con grandes pérdidas. El valor del producto (BH) se puede calcular a partir de los valores del segundo cuadrante del ciclo de histéresis magnético B vs H ; se grafican los valores del módulo del producto BH vs B . El máximo de la curva es el valor buscado, tal como se muestra en la Fig. 12.

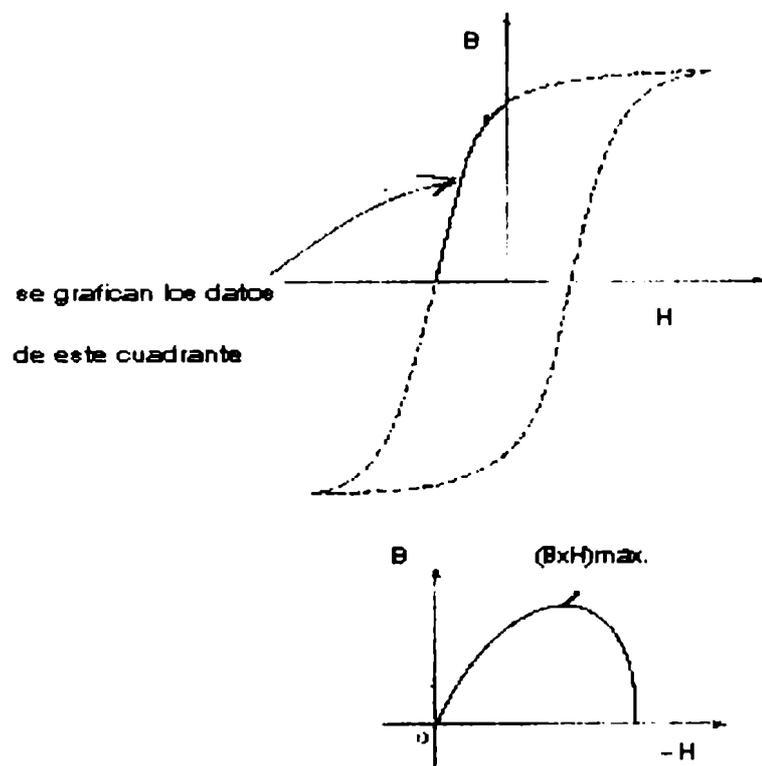


Fig. 12 Ciclo de histéresis magnética a partir del cual se grafican los datos del segundo cuadrante para hallar el módulo del producto $(BH)_{max}$. La curva de la figura superior toca al eje x (B) en B_r y al eje y (H) en H_c .

I-2 Materiales magnéticos de interés tecnológico

I-2.1 Introducción

Los materiales magnéticos tienen múltiples aplicaciones comerciales: registro magnético, imanes permanentes, pigmentos coloreados, catalizadores cerámicos, aplicaciones en dispositivos de microondas, protectores de corrosión (recubrimientos antioxidantes), ferrofluidos, química ambiental y contaminación, metalurgia y otros más.

Los materiales utilizados para registro magnético de información son ferro o ferrimagnéticos. Son de particular interés los derivados de óxidos de hierro, por ser muy económicos y aptos para cintas de audio, video, instrumentación, y aplicaciones digitales. Entre ellos, podemos mencionar la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), óxidos de estequiometría variable, ferritas espinelas cúbicas y hexagonales, granate, etc.

I-2.2 Registro magnético de información

El almacenamiento magnético es el mejor método de almacenar información, cuando ésta debe poder recuperarse inmediatamente después de ser registrada, o bien cuando es procesada por una máquina. La tecnología de información magnética incluye tres grandes campos: grabado magnético, grabado magneto-óptico y burbujas magnéticas.

El grabado magnético sirve para retener información que puede ser recobrada con poca o ninguna modificación. Puede almacenarse en tres formas: cintas magnéticas, discos flexibles y discos rígidos. En cualquiera de estas formas la impresión del patrón de magnetización sobre el medio corre a cargo del cabezal de grabación inductivo que escribe la información del medio magnético [6]. Un cabezal de grabación convencional

consiste en una pieza con forma de C de un material magnético de elevada permeabilidad (en general una ferrita, ver I-2.5), rodeada por un cierto número de vueltas de un cable conductor. Cuando la corriente fluye a través del cable, el campo magnético creado por el cabezal interacciona con el material magnético del medio y lo magnetiza en la dirección del campo. Al invertir la dirección de la corriente aplicada, como el medio se desplaza bajo el cabezal de grabación, se puede almacenar información magnetizando diferentes regiones del medio en dirección opuesta, que debe ser codificada de forma tal que pueda ser representada por una norma o pauta de magnetización. La información se almacena en forma digital, convertida en una secuencia de 0 y 1 (bits de datos); y se usa en computación, audio y video gracias a la elevada relación señal / ruido que proporciona. Para minimizar la distorsión, se requiere linealidad entre la señal grabada y el estado de magnetización.

La cinta de grabación, por lo regular, consiste en una cinta de poliéster impregnada con cristales aciculares de un material magnético. La cabeza de grabación tiene un núcleo de hierro con una bobina enrollada a su alrededor, y una ranura frente a la cual pasa la cinta. Las ondas de sonido de la voz o música por grabar, inciden sobre un diafragma en el micrófono. Las vibraciones del diafragma hacen que una bobina de alambre conectada a él, entre y salga de un campo magnético. Se produce así una corriente eléctrica fluctuante en la bobina con la frecuencia de las ondas de sonido. La corriente alterna se pasa a la bobina desde la cabeza de grabación, donde produce un campo magnético alterno en el núcleo de hierro (dulce). Éste, a su vez, magnetiza las partículas de la cinta y la intensidad y la dirección de esta magnetización es un registro del sonido original. Para reproducir el sonido, todo el proceso se invierte.

Para leer la información, se implementa un sistema mecánico que permite acoplar (en general en forma inductiva) el cabezal de lectura con el medio, para que se desplacen uno respecto del otro con gran velocidad. Los campos magnéticos fluctuantes del medio interaccionan con el cabezal de grabación, induciendo por la ley de Lenz, pulsos de corriente.

Uno de los parámetros que se utiliza para conocer la calidad del depósito, es la densidad lineal de bits. Para conseguir una alta densidad, es necesario que el depósito sea delgado; en consecuencia, el material debe tener un alto valor de magnetización de saturación (M_s). Sin embargo, la magnetización no debe ser muy elevada, pues esto traería problemas en la desmagnetización.

Para que la grabación no se borre accidentalmente, los materiales para cinta de grabación necesitan retener su magnetización (altos valores de M_r). Además, el material deberá tener un alto campo coercitivo. En la sección I-2.3 detallaremos estas características.

I-2.3 Características de un registro digital

Las características ideales de un material para registro digital son:

a) **Elevada densidad lineal de bits:** la densidad de información se expresa en bits/unidad de longitud o área; para almacenar con alta densidad se requieren medios con elevada magnetización de saturación. En el caso de partículas, las mejores características se presentan cuando éstas son pequeñas, monodominio (ver Capítulo III) y con una densidad de empaquetamiento del 100%.

b) **Alta coercitividad:** debe ser suficientemente elevada para resistir borrados accidentales y desmagnetizaciones, pero al mismo tiempo su valor está limitado por el tipo de cabezal de escritura y la densidad de flujo que este proporciona. No debe variar con el tiempo, la temperatura y las tensiones. Suele estar entre 250- 1200 Oe.

c) **Elevada magnetización remanente:** las señales muy intensas, requieren altos valores de flujo magnético, lo cual es posible sólo si el material tiene elevada magnetización remanente.

d) **Elevada temperatura de Curie:** debe ser superior en aproximadamente 50°C, por lo menos, a la temperatura de uso de la cinta o disco.

e) **Tamaño y forma de partículas:** para conseguir parámetros de grabación bien definidos, es conveniente que sean pequeñas, a fin de ser monodominio, de tamaño lo más uniforme posible pero no tan pequeñas como para que aparezcan propiedades superparamagnéticas. En cuanto a la morfología, las partículas más utilizadas son las aciculares, en las que la dirección preferente de magnetización coincide con el eje longitudinal. Este tipo de partículas presentan gran anisotropía de forma, la que sumada a la anisotropía magnetocristalina le confiere gran coercitividad, o sea, se hace difícil rotar el vector magnetización desde una orientación hasta la opuesta a lo largo de la dirección preferencial (ver Capítulo III). Para registro perpendicular de información, se prefieren las partículas con forma de plateletas; un caso típico lo constituye la hexaferrita de bario, objeto del presente trabajo.

I-2.3.1 Formas de registro de la información

La información puede ser registrada de dos formas diferentes, según la dirección de magnetización. En el *registro longitudinal*, los cambios de magnetización son paralelos al plano del disco o cinta. La mayoría de la información es registrada de esta forma. Se requieren partículas aciculares de materiales como óxidos de hierro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Fe_3O_4). En el *registro perpendicular*, la dirección preferencial de magnetización es perpendicular al plano del material. Esta forma de registro requiere de partículas aciculares depositadas especialmente con sus ejes longitudinales perpendiculares al plano (películas de Fe o Cr sobre alúmina), o de partículas con forma de plateletas con el eje principal acomodado perpendicularmente al plano ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

I-2.4 Materiales utilizados para registro de información

Son diversos los materiales utilizados para registro de información. La mayoría de ellos se agrupan en la categoría de “cerámicos magnéticos”. Entre ellos están los óxidos de hierro ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4), óxidos de hierro modificados con cobalto, ferritas espinelas cúbicas y hexagonales, granate, CrO_2 y partículas de metal.

En la Tabla 2 se muestran las características magnéticas de algunos óxidos de hierro empleados en el grabado de información.

Tabla 2

<i>Características magnéticas de algunos materiales ferrimagnéticos</i>			
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
H_c/Oe	250-350	500-588	700-5150
M_r/M_s	0.5	0.8	0.5-0.6
$T_c/^\circ\text{C}$	588	585	450
Estructura cristalina	hexagonal (espinela inversa con vacancias)	cúbica (espinela inversa)	cúbica (tipo M)

Principales características de materiales empleados en registro de información.

En la práctica, en la fabricación de cintas de audio o discos, las partículas magnéticas se depositan sobre una superficie delgada no magnética, que puede ser flexible (como acetato de celulosa), o rígida (vidrios, metales o cerámicos). Los métodos de depósito son variados. Podemos mencionar los depósitos electroquímicos (películas de Co-Ni sobre sustratos generalmente metálicos), los autocatalíticos (Co-P sobre alúmina), las películas obtenidas por depósito al vacío (Fe, Co o Ni sobre diferentes sustratos) o por “sputtering” (aplicable a sistemas Co-Cu, Co-Ni-Cr o en la formación de películas de óxidos como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [6].

I-2.5 Cerámicos magnéticos

Entre los cerámicos magnéticos, la clase predominante son las ferritas. Estos materiales cubren un amplio rango de estructuras cristalinas, composición y aplicaciones. Sin embargo, presentan algunas propiedades comunes:

- Son todos óxidos.
- Se basan en Fe_2O_3 como componente mayoritario.
- Exhiben fenómenos de inducción magnética espontánea en ausencia de un campo magnético externo.

Las propiedades características, que definen la importancia de estos materiales, son un fuerte acoplamiento ferrimagnético, elevada resistividad y bajas pérdidas. Desde que comenzaron a utilizarse comercialmente, en 1940, la tecnología ferrimagnética ha avanzado rápidamente [7]. Según la composición y estructura cristalina, los podríamos clasificar en tres grupos (Tabla 3):

- *ferritas espinelas.*
- *ferritas granates.*
- *ferritas hexagonales*

Tabla 3

<i>espinelas</i>	1 Fe_2O_3 : 1 MeO	MeO: óxido de metal de transición
<i>granates</i>	5 Fe_2O_3 : 3 Me_2O_3	Me_2O_3 : óxido de metal de tierra rara
<i>hexagonales</i>	6 Fe_2O_3 : 1 MeO	MeO: óxido de metal grupo IIA (BaO - CaO - SrO)

Composición general de los cerámicos magnéticos, agupados bajo el nombre genérico de ferritas.

Según el comportamiento en un campo magnético externo pueden clasificarse en *cerámicos magnéticos blandos* y *cerámicos magnéticos duros*. Ambos se caracterizan por ser óxidos mixtos ferrimagnéticos en base a hierro(III) y tener altos valores de magnetización de saturación. Difieren en los valores de coercitividad, que es elevada en los imanes duros y más pequeña en los blandos.

I-2.5.1 Ferritas espinelas

Son materiales ferrimagnéticos de fórmula general MFe_2O_4 , donde M es un catión divalente con un radio iónico comprendido aproximadamente entre 0,6 y 1 Å. En el caso de ferritas simples, M es un metal de transición del tipo Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd [7]. En las ferritas mixtas existen combinaciones de dos o más de estos iones.

La estructura de espinela tomó el nombre del mineral $MgAl_2O_4$ que cristaliza en el sistema cúbico. La celda elemental contiene ocho unidades de AB_2O_4 ; en general A es un ion divalente y B es trivalente. Los iones óxido se ordenan en un empaquetamiento cúbico compacto, originando dos tipos de sitios intersticiales: octaédricos (ocupados por iones B) y tetraédricos (ocupados por iones A). La estructura cristalina de la mayoría de las ferritas espinelas utilizadas para registro de información, corresponde a la de espinela inversa [8], donde es mejor escribir la fórmula AB_2O_4 como $B(AB)O_4$, porque esto indica que la mitad de los iones B ocupa ahora los sitios tetraédricos, y la mitad restante, junto con los iones A, ocupa los sitios octaédricos. Ejemplos de espinela inversa son Fe_3O_4 y $Fe(MgFe)O_4$. Estos materiales son ferrimagnéticos; los ordenamientos de los iones A y B originan dos subredes con magnetización opuesta en virtud de acoplamientos antiferromagnéticos de superintercambio.

Las ferritas han encontrado aplicación como dispositivo de memoria en las computadoras, como partículas magnéticas en cintas de grabación y como núcleos de transformador. La importancia de las ferritas en los núcleos de transformador, proviene

de su combinación de baja conductividad eléctrica, bajo campo coercitivo y alta magnetización. La baja conductividad reduce las pérdidas de energía por presencia de corrientes parásitas. La elevada magnetización asegura que los núcleos no se saturarán fácilmente, y el bajo campo coercitivo proporciona un buen acoplamiento entre los circuitos primario y secundario [9]. Se utilizan en aplicaciones de alta frecuencia como inductores, transformadores y resonadores, porque tienen bajas pérdidas eléctricas. En la Tabla 4 se presentan algunas características magnéticas y eléctricas de ferritas mixtas con estructura espinela inversa de grado comercial desarrolladas por los Laboratorios Philips [10]. Se muestran los valores de permeabilidad relativa $\overline{\mu}_i$, y de la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) definida como $\overline{\mu}_i / \overline{\mu}_r$ (parte imaginaria y real de la permeabilidad magnética relativa) que mide la energía disipada sobre la energía total almacenada en un ciclo [10].

Tabla 4

Designación	Ferrita de:	$\overline{\mu}_i$	$B_s / Gauss$	$T_c / ^\circ C$	$\rho / ohm m$	$\tan \delta$
Ferroxcube I	Cu-Zn	1100	800	90	10^5	100
Ferroxcube II	Mg-Zn	400	a	120	10^6	130
Ferroxcube III	Mn-Zn	1000	5000	110	10^2	170
Ferroxcube IV	Ni-Zn	82		80	10^7	55

Ferritas empleadas comercialmente en la industria electrónica.

I-2.5.2 Ferritas granates

Son materiales de fórmula general $M_3Fe_5O_{12}$ donde M puede ser Y, Sm, In, Pm, Eu, Gd. El compuesto $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) es conocido por su aplicación en lasers.

La estructura cristalina de estos materiales es más compleja que en las ferritas espinelas. Los compuestos son isoestructurales con $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Cada uno de los cationes tiene diferentes entornos cristalinos, y podemos encontrar tres sitios cristalinos: tetraédrico, octaédrico y dodecaédrico.

La importancia comercial se debe a su aplicación como guía de ondas en la región de microondas [9]. La frecuencia de aplicación es en el rango de 500- 1000 MHz; es necesario tener un material libre de tensiones, de pequeña granulometría y de muy baja porosidad [8]. Otra aplicación interesante es en el almacenamiento de información. Esta aplicación se logra a través de un dispositivo de *hurbuja magnética* que permiten diseñar dispositivos de estado sólido con una alta capacidad en el almacenamiento de información, del orden de 10^{11} bits / cm^2 [10].

I-2.5.3 Ferritas hexagonales

Son materiales magnéticos duros de fórmula general $x\text{BaO}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot z\text{MO}$ que se relacionan estructuralmente con la *magnetoplumbita*. Se han identificado cuatro estructuras muy relacionadas, que se caracterizan por su simetría hexagonal, y una gran anisotropía magnetocristalina. Esta propiedad origina una dirección de fácil magnetización, lo que las hace aptas para un gran número de aplicaciones tecnológicas.

Las fórmulas químicas de estas ferritas hexagonales basadas en bario son: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; $\text{BaM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$; $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ y $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, [3] donde M es un catión divalente. En casi todos los casos, el ion Ba^{2+} puede ser parcial o totalmente reemplazado por Ca, Sr o Pb, o también por La^{3+} (en cuyo caso una cantidad equivalente de Fe^{3+} es reemplazada por Fe^{2+}). El Fe^{3+} puede ser parcialmente sustituido por Al^{3+} , Ga^{3+} u otros iones de radio similar.

Las estructuras consisten en capas de oxígeno con empaquetamiento compacto, apiladas en simetrías cúbicas y hexagonales. En algunas capas, algunos oxígenos están reemplazados por átomos de bario (ver Capítulo II).

I-2.5.3.1 Aplicaciones tecnológicas de la hexaferrita de bario

Las ferritas hexagonales tienen altos valores de coercitividad (H_c), por lo que son técnicamente insustituibles en la preparación de imanes permanentes y en aplicaciones de hiperfrecuencia [11]. Son también importantes en la tecnología de almacenamiento de información, especialmente en el registro perpendicular, ya que la dirección de fácil magnetización es el eje c , perpendicular a la plateleta.

Las aplicaciones de la hexaferrita de bario sobre discos flexibles, de pequeño tamaño, para el registro perpendicular de información, fueron estudiadas por Imamura y col. [12]. Se lograron altos valores de almacenamiento de información, cuatro veces superior a la obtenida convencionalmente, en discos flexibles de 4MB de 3.5", de doble faz, aplicando técnicas que permiten mayor densidad de grabado [13].

Otras aplicaciones son: tarjetas de crédito, partes en circuitos de amplificación (altoparlantes), imanes para filtros de aceites, imanes para enfocar haces electrónicos, generadores eléctricos y motores, acoplamientos magneto-mecánicos [14].

Una de las aplicaciones más importantes es su uso como material de grabación. Takahashi y col. [15], prepararon discos rígidos cubiertos por un depósito de partículas de hexaferrita de bario, orientadas longitudinalmente. Sobre este depósito le agregaron partículas aciculares de $\text{Co-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ para aumentar la densidad de grabado y disminuir los ruidos, características necesarias de un disco rígido. Aun cuando la densidad de bits crítica disminuye en el registro longitudinal frente al perpendicular, la densidad de grabado efectivo aumenta.

La hexaferrita de bario fue sintetizada comercialmente por primera vez por los Laboratorios Philips (Eindhoven) en 1951, bajo el nombre comercial de Ferroxdure [14]. El método empleado en la fabricación tecnológica de las ferritas es el *procesado cerámico estándar* que se detallará en el Capítulo II.

Las características del Ferroxdure se resumen en la Tabla 5:

Tabla 5

Resistividad Eléctrica	$> 10^6 \Omega \text{ m}$ ($10^8 \Omega \text{ cm}$)
Magnetización de saturación	$8,75 \times 10^{-5} \text{ Wb m/kg}$ ($70 \text{ gauss cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
Densidad	5300 kg m^{-3} ($5,3 \text{ g cm}^{-3}$)
Inducción remanente	$\sim 0,205 \text{ Wb m}^{-2}$ ($\sim 2050 \text{ gauss}$)
Fuerza coercitiva (curva M-H); $\mu_{0M}H_c$ (MH_c)	$0,24 \text{ Wb m}^{-2}$ ($\sim 2400 \text{ Oe}$)
Fuerza coercitiva (curva B-H); $\mu_{0B}H_c$ (BH_c)	$\sim 0,145 \text{ Wb m}^{-2}$ ($\sim 1450 \text{ Oe}$)
$(BH)_{\text{máx}}$	$\sim 6800 \text{ J m}^{-3}$ ($\sim 0,85 \times 10^6 \text{ gauss Oe}$)
Coefficiente térmico de inducción remanente	$-0,2 \%$ por $^{\circ}\text{C}$
Temperatura de Curie	450°C

Características de la hexaferrita de bario comercializada como Ferroxdure [14].

I-3 Técnicas de caracterización de materiales magnéticos

I-3.1 Introducción

Entre las numerosas técnicas de caracterización de materiales con propiedades magnéticas describiremos los fundamentos generales de dos de ellas, que se emplearán para caracterizar el producto sintetizado en este trabajo: *espectroscopía Mössbauer* y *magnetometría*.

I-3.2 Espectroscopía Mössbauer

Se dará un breve resumen. Para más detalles puede consultarse cualquier de los textos sobre el tema [17] - [19]. Para respetar los usos convencionales de símbolos, en esta sección usaremos algunos símbolos (V , I , Q , η) idénticos a los empleados en otros Capítulos, pero con significados diferentes. Este uso no deberá introducir ninguna confusión.

Cuando no existe transferencia de energía a los modos atómicos, una transición nuclear desde un estado excitado al fundamental va acompañada por un rayo gama que tiene toda la energía de esa transición. Si en su camino dicho rayo se encuentra con un isótopo que posee la misma transición nuclear habrá una cierta probabilidad de que se produzca la excitación (absorción resonante). Si no hay intercambio de energía con el medio durante la transición, la línea será extremadamente angosta.

La espectroscopía Mössbauer se basa en la absorción resonante de rayos gama producidos "sin retroceso" del núcleo emisor. Este fenómeno es posible sólo con algunos núcleos que, además, deben hallarse en una red sólida o en un líquido muy viscoso. Uno de estos núcleos es el hierro, que posee el isótopo Mössbauer más útil para esta técnica, el ^{57}Fe .

Las interacciones entre el núcleo y los electrones corticales producen desplazamientos muy pequeños en los valores de la energía de transición nuclear, desplazamientos del mismo orden a los que se logran desplazando la fuente con relación al absorbente (efecto Doppler). Se pueden pues, medir estos desplazamientos, que conducen a la caracterización de las llamadas interacciones hiperfinas.

I-3.2.1 Interacciones Hiperfinas

Las interacciones hiperfinas se originan por la interacción de los electrones vecinos con el núcleo Mössbauer. El núcleo, cargado positivamente, posee diversos

tipos de momentos nucleares, que interactúan con los campos eléctricos y magnéticos generados por los electrones.

Las tres interacciones más importantes son : la interacción monopolar eléctrica, $e0$, que define el *corrimiento isomérico* I.S. (por las iniciales de la expresión inglesa *isomer shift*); la *interacción cuadrupolar eléctrica*, $e2$, (*quadrupole splitting* ΔE_Q o *interacción cuadrupolar electrostática* Q.S.), y la *interacción dipolar magnética* $m1$ (*campo magnético hiperfino* H_{hf}). Estas interacciones producen corrimientos (shifts) o desdoblamientos (splittings) en los niveles nucleares (comparables a los efectos Stark y Zeeman en espectroscopía electrónica).

El primer parámetro se expresa como una diferencia entre la energía de la absorción resonante en la muestra y la de un patrón adecuado; como el espectro se obtiene por el movimiento de la fuente, convencionalmente se expresa la energía en unidades de velocidad, ($1\text{mm s}^{-1} = 4,808 \times 10^{-8} \text{ eV}$ para ^{57}Fe). El Q.S. se expresa también en mm s^{-1} , y mide la diferencia en la energía de los dos niveles generados por el desdoblamiento cuadrupolar. El campo magnético hiperfino se expresa en tesla, ($1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gauss}$), y estima el campo magnético que siente un núcleo Mössbauer.

I-3.2.1.1 Corrimiento isomérico I.S.

La energía de interacción electrostática entre una distribución de carga nuclear $\rho_N(r)$ y un potencial eléctrico $V(r)$ creado por las cargas electrónicas o de la red en el núcleo se expresa como

$$U = \int \rho_N(r)V(r)d\tau \quad (50)$$

Este potencial se desarrolla en serie alrededor del origen y la energía de interacción está expresada como una serie de términos.

$$U = V(0)\int \rho_N d\tau + \nabla^2 V(0)\int \vec{r}\rho_N(\vec{r})d\tau + \frac{1}{2}\sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho_N(\vec{r})d\tau + \dots \quad (51)$$

El primer término describe la energía del núcleo considerada como carga puntual; como esta cantidad es independiente del estado energético nuclear, la ignoraremos. El segundo término se anula porque el núcleo tiene momento dipolar nulo. El tercer término (U_3) es el que nos interesa y se reescribe como la suma de una componente isotrópica y una cuadrupolar:

$$U_3 = \frac{1}{6} \nabla^2 V(0) \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int (x_i x_j - \frac{r^2}{3} \delta_{ij}) \rho_N(\vec{r}) d\tau \quad (52)$$

reemplazando $\nabla^2 V(0) = 4\pi \rho_e(0)$, el primer término queda

$$\delta_o = \frac{2\pi}{3} \rho_e(0) \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d\tau = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \rho_e(0) \langle r^2 \rangle_N \quad (53)$$

donde $\rho_e(0)$ es la densidad de carga electrónica dentro del volumen nuclear y $\langle r^2 \rangle_N$ es el radio cuadrático medio de la distribución de carga nuclear.

El volumen nuclear es diferente en el estado fundamental y en el estado excitado, por lo que las perturbaciones de los dos niveles nucleares son diferentes. Como consecuencia, la energía de la transición se modifica por la densidad de electrones en el núcleo. Por lo tanto el efecto neto de esta interacción es un cambio en la energía de la radiación gama emitida debido a corrimientos desiguales en los niveles nucleares. Como en el absorbente ocurre un efecto similar, la diferencia neta de energía entre las transiciones ocurridas en la fuente f y el absorbente A estará dada por:

$$\Delta_{IS} = \frac{2\pi}{3} Ze^2 [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_o] [\rho_A(0) - \rho_f(0)] \quad (54)$$

En esta expresión, llamada corrimiento isomérico (I.S.), se puede ver que si consideramos al núcleo como una carga puntual, entonces $\langle r^2 \rangle$ será cero; en consecuencia este corrimiento no será observado. Por otro lado, el I.S. también será cero si $\rho_A(0) = \rho_f(0)$, o sea si el núcleo emisor y el que absorbe se encuentran en entornos químicos idénticos.

Los valores de $\Delta_{I.S.}$ están vinculados con las densidades electrónicas, y dan por lo tanto información cualitativa sobre el estado de oxidación del átomo al cual

pertenece el núcleo absorbente e información semicuantitativa sobre el carácter de las ligaduras, el comportamiento isoelectrónico y la naturaleza de la transferencia electrónica. Los electrones s ($l=0$) son los únicos cuya función densidad tiene probabilidad distinta de cero en el origen. Sin embargo, los otros electrones influyen indirectamente en el valor del I.S. a través del tipo de ligadura que se establece y de los efectos de apantallamiento.

La Fig.13 muestra la modificación en los niveles nucleares y un espectro Mössbauer tipo en presencia de esta interacción solamente.

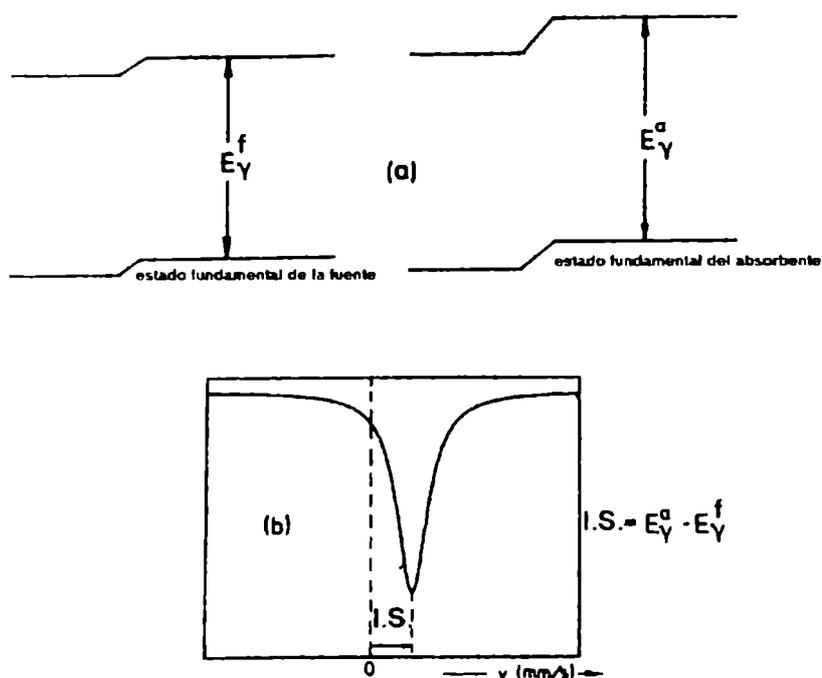


Fig. 13 Niveles de energía y corrimiento isomérico de la fuente f y del absorbente a (a) y el espectro Mössbauer resultante (b).

La dependencia del I.S. con la temperatura y la presión también permiten obtener información útil. Al variar la temperatura se produce un cambio en los valores medidos debido a tres diferentes efectos: Corrimiento Doppler de Segundo Orden (SDS), cambio en el volumen por átomo debido a la expansión térmica y cambio en la población de los niveles excitados.

Hay un intervalo discreto de valores de I.S. para cada estado de valencia de un elemento. Esta variación está relacionada con la naturaleza de las ligaduras, los efectos de apantallamiento y el carácter iónico del enlace, entre otros.

Para el Fe, el I.S. aumenta con el carácter iónico del enlace, con el aumento de la longitud de los enlaces y con el incremento del número de electrones d . Podemos esperar para el Fe³⁺ valores del I.S. entre 0,3 y 0,6 mm s⁻¹ respecto a Fe metálico.

I-3.2.1.2 Interacción Cuadrupolar Electroestática Q.S.

Si tomamos el segundo término de la ecuación (52), vemos que podemos escribir el hamiltoniano de interacción H_Q como el producto

$$H_Q = -\frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{i,j} (\nabla E)_{i,j} \quad (55)$$

donde
$$Q_{i,j} = \int_{\tau_n} \rho_n(\vec{r}_n) (3x_{ni}x_{nj} - \delta_{ij}r_n^2) d\tau_n \quad (56)$$

y
$$(\nabla E)_{ij} = -\int_{\tau_e} \rho_e(\vec{r}_e) \frac{\partial}{\partial x_{ei} \partial x_{ej}} \left(\frac{1}{r_e} \right) d\tau_e = -\int_{\tau_e} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{r_e^5} (3x_{ei}x_{ej} - \delta_{ij}r_e^2) d\tau_e \quad (57)$$

Los tensores de segundo rango Q y ∇E son simétricos y de traza nula. Las ecuaciones anteriores muestran que ∇E es el tensor gradiente de campo eléctrico en el núcleo (EFG) y Q definido en (56) es el tensor momento cuadrupolar nuclear. Si escribimos Q_{ij} en función del espín nuclear \vec{I} , y reemplazamos el EFG en el origen por $V_{ij} = (\nabla E)_{ij}$; el Hamiltoniano correspondiente a la interacción cuadrupolar electrostática resulta

$$H_Q = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \langle \frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) - \hat{I}^2 \delta_{ij} \rangle_N \quad (58)$$

donde eQ es el momento cuadrupolar. Si definimos un sistema de ejes principales en los cuales $V_{ij} = 0$ para $x_i \neq x_j$, la expresión (58) se transforma en

$$H_Q = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i V_{ii} \langle 3\hat{I}_i^2 - \hat{I}^2 \rangle = \frac{qe^2Q}{6I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I^2 + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (59)$$

donde I_+ e I_- son operadores; el parámetro de simetría η está dado por:

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (60)$$

con $|V_{zz}| \gg |V_{yy}| \gg |V_{xx}|$, lo cual implica $0 \ll \eta \ll 1$.

La interacción cuadrupolar electrostática mide la asimetría de la distribución de carga electrostática que rodea al núcleo resonante. Su valor es nulo cuando el núcleo tiene simetría puntual cúbica, o cuando la distribución electrónica es esférica. En el caso del ^{57}Fe cuando $\eta \neq 0$, cada nivel nuclear se desdobra en niveles doblemente degenerados. Si consideramos que el máximo valor de gradiente de campo se obtiene en la dirección z tal que el potencial $V_{zz} = qe$, para $I = 3/2$ los autovalores de (59) son:

$$\Delta Q.S. = \frac{1}{2} qe^2 Q_{3/2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (61)$$

En primera aproximación, podemos decir que el Q.S. tiene la contribución de dos términos: el que surge por la asimetría propia de la red, y el originado por la asimetría de la distribución de carga de los propios electrones del átomo. El desdoblamiento cuadrupolar nos da información del ambiente químico del núcleo.

La relación entre el Q.S. y los diferentes estados electrónicos y de coordinación en el Fe no es sencilla de interpretar, en particular porque la naturaleza de la valencia está gobernada por otros efectos como la simetría del campo ligando, la covalencia y el acoplamiento espín-órbita.

La Fig. 14 muestra un espectro típico cuando existe este tipo de interacción y la estructura nuclear que la origina.

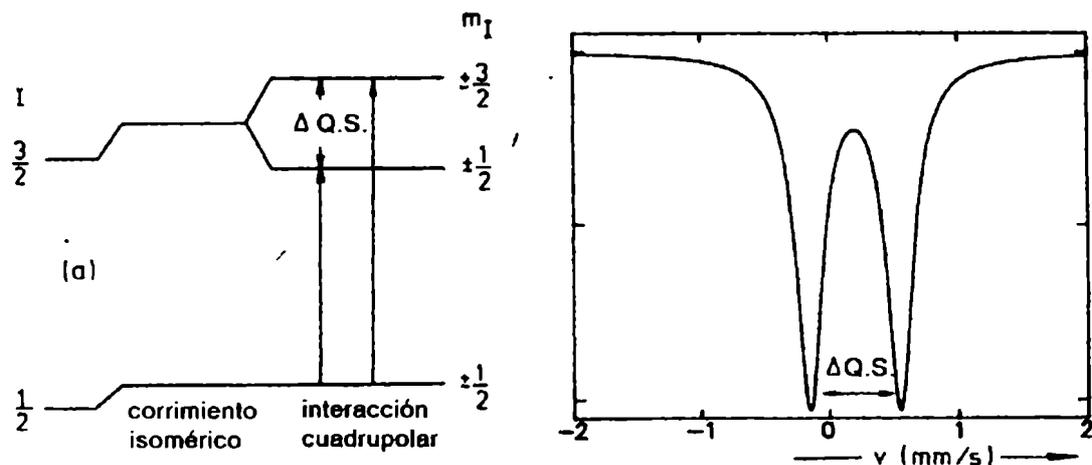


Fig. 14 Efecto de la interacción cuadrupolar en los niveles nucleares del absorbente (a) y el espectro Mössbauer resultante indicando el desdoblamiento cuadrupolar $Q.S.$ Se indica también el corrimiento isomérico $I.S.$

I-3.2.1.3 Campo magnético Hiperfino H_{hf}

Este tercer tipo de interacción se produce cuando un núcleo con espín distinto de cero interactúa con un campo magnético H ; la degeneración de los niveles se remueve totalmente debido al efecto Zeeman nuclear. Este campo H que siente el núcleo puede originarse dentro del mismo átomo (campo interno) o como resultado de colocar el compuesto en un campo magnético externo. Podemos, entonces, considerar que el campo magnético total en el núcleo tiene diferentes contribuciones:

$$\mathbf{H} = H_{ext} + H_{int} = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_S + H_L + H_D \quad (62)$$

donde H_0 es distinto de cero sólo cuando se trabaja en presencia de un campo magnético externo. DM es el campo desmagnetizante y $\frac{4}{3}\pi M$ es el campo de Lorentz;

estos dos términos tienen valores muy pequeños y sólo interesan en sustancias que tienen altos valores de magnetización (M) cuando se trabaja con $H_0 \neq 0$. El campo interno dentro del núcleo se debe a los electrones orbitales y está considerado en los tres últimos términos de la relación (62). La contribución H_S puede originarse por dos procesos, uno es de interacción directa entre el núcleo y la densidad de espines de los electrones s desapareados; el otro es de interacción indirecta por los efectos de polarización entre los electrones del orbital s completo del átomo magnético y electrones desapareados de orbitales d o f del mismo átomo o de otro átomo ligado a él. Esta contribución de superintercambio es muy importante en los átomos magnéticos que se encuentran unidos a un ligando por enlace covalente. El término H_S es el que más contribuye al valor del campo hiperfino. El campo orbital H_L se origina cuando el momento magnético orbital del átomo magnético es distinto de cero. H_D es la contribución dipolar que resulta de la interacción dipolar entre el núcleo y el momento de espín del átomo. Estas dos últimas contribuciones en la mayoría de los casos son muy pequeñas.

Debido a la interacción magnética, cada nivel se desdobra en $2I+1$ subniveles igualmente espaciados y no degenerados (Fig. 15 a); las transiciones son las permitidas según las reglas de selección ($\Delta m = 0, \pm 1$). Para el caso particular del ^{57}Fe encontramos que son seis las transiciones permitidas entre el estado excitado y el fundamental. La Fig. 15a) muestra el desdoblamiento de los niveles de energía y el espectro Mössbauer correspondiente cuando sólo aparecen interacciones magnéticas. En general se presentan los tres tipos de interacciones hiperfinas combinadas; cuando se combina la interacción magnética (H_{hf}) con la cuadrupolar (Q.S), se modifica el espaciamiento entre los niveles degenerados y el espectro Mössbauer resultante se semejante al de la Fig. 15b).

En los óxidos de Fe^{3+} , el campo magnético interno H_S es el más importante, ya que tiene valores del orden de 55T (550 kOe) que corresponde a una separación de $\sim 18 \text{ mm s}^{-1}$ (ver Fig. 15) entre las líneas más externas.

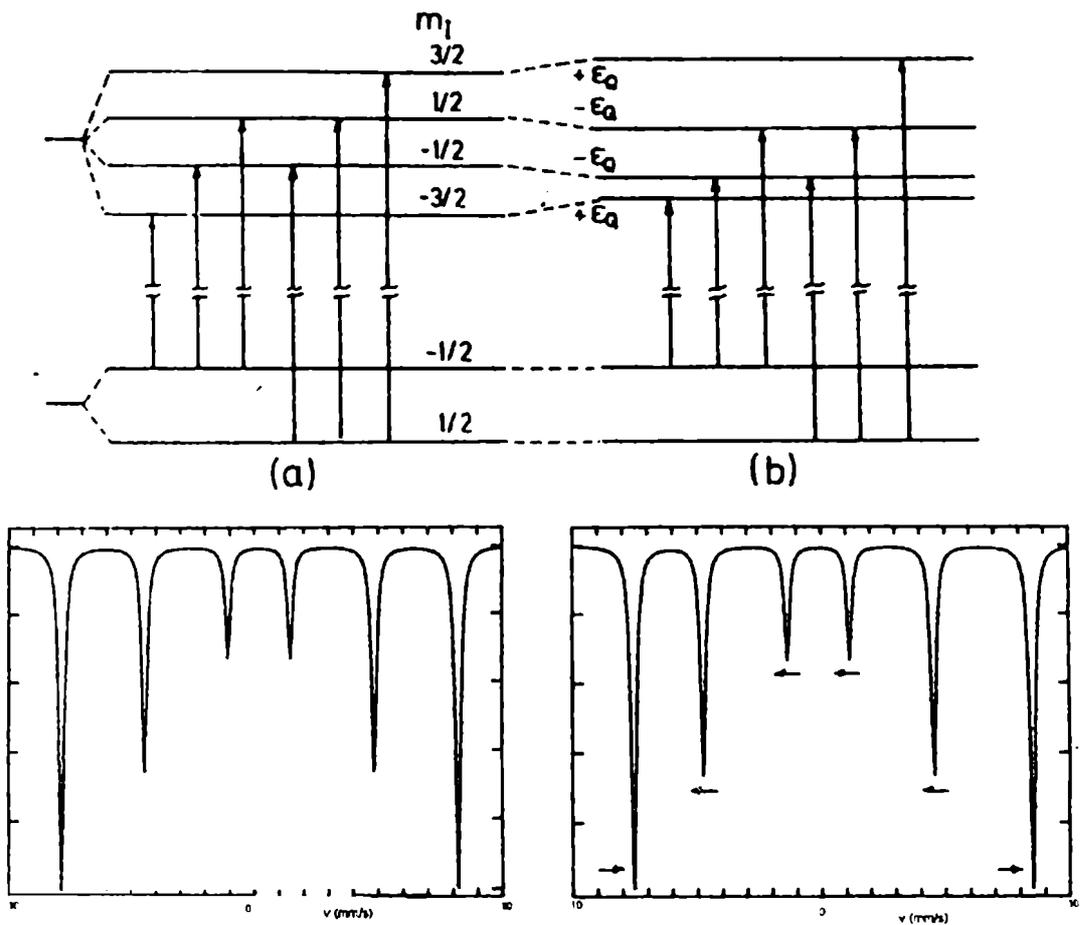


Fig. 15 Niveles degenerados de energía y espectro Mössbauer resultante, (a) en el caso de interacción magnética hiperfina exclusivamente, (b) en el caso de interacción magnética combinada con el desdoblamiento cuadrupolar. Nótese en este caso la asimetría en el espaciado de los niveles de energía.

Las intensidades relativas de las líneas de un espectro hiperfino están dadas por el producto de tres factores: la probabilidad de ocurrencia del efecto Mössbauer, la probabilidad de que ocurra la transición nuclear entre los subniveles involucrados y la dependencia con los ángulos entre la dirección en la cual se emite la radiación y los ejes principales del cristal.

I-3.2.1.4 Relajación y superparamagnetismo

Un material presenta un comportamiento magnético si las fluctuaciones del vector momento magnético m ocurren en un tiempo mayor que el tiempo de observación del fenómeno. Para la espectroscopía Mössbauer, este último es el tiempo de precesión τ_l del espín nuclear en el campo magnético local; para el ^{57}Fe es de 10^{-8} s.

En sistemas magnéticamente ordenados, compuestos ferro-, ferri- o antiferromagnéticos, por debajo de la temperatura de orden (Curie o Néel), el fenómeno de relajación es suficientemente lento. En esos casos se observan los sextupletes característicos de los espectros magnéticos.

Las fluctuaciones del vector momento magnético en una sustancia paramagnética son muy rápidas y el promedio temporal del campo hiperfino H_{hf} en el período τ_l vale cero. En consecuencia el espectro Mössbauer muestra un doblete cuadrupolar simétrico.

El superparamagnetismo es un fenómeno asociado a un caso particular de relajación; aparece en partículas magnéticas muy pequeñas, monodominio, en las cuales el momento magnético presenta fluctuaciones térmicas. En este caso el material aparenta ser paramagnético a temperaturas a las cuales se espera observar un comportamiento ferro-, ferri- o antiferromagnético. Como el tiempo de relajación se relaciona con la temperatura según (63)

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT) \quad (63)$$

donde K es la energía de anisotropía, V es el volumen de la partícula y kT es la energía térmica. En los casos de superparamagnetismo es necesario trabajar a bajas temperaturas para resolver el correspondiente espectro Mössbauer.

I-3.3 Magnetometría

Los diferentes métodos empleados para medir la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de una muestra, se pueden clasificar de acuerdo al parámetro que se mida experimentalmente.

- a) métodos que miden la fuerza que actúa sobre la muestra.
- b) métodos que miden el voltaje o corriente inducida electromagnéticamente.
- c) métodos que miden el campo magnético producido por la muestra.

a) Como se indicó en la ecuación (11), cuando una muestra magnética se coloca en un campo magnético no homogéneo, aparece una fuerza sobre la muestra a partir de la cual puede calcularse el momento magnético de la misma. Puede medirse esta fuerza a través de diversos dispositivos, como la **balanza magnética**, la **balanza de anillo de Sucksmith** y el **péndulo de Weiss**.

b) Para realizar este tipo de medición se utiliza el **galvanómetro balístico** [20], que tiene dos bobinas, primaria y secundaria. Cuando el flujo magnético se modifica en una de ellas por cambios en la magnetización de la muestra, se genera en la otra bobina una corriente inducida. La primera deflexión del galvanómetro es proporcional a la variación del flujo eléctrico que se genera. El factor de proporcionalidad entre ambos procesos puede determinarse por la inductancia mutua. Los valores de voltaje inducidos se pueden detectar en un osciloscopio convencional. De esta forma se obtiene la curva de histéresis.

c) Un instrumento clásico para medir el campo magnético producido por una muestra es el **magnetómetro** (Fig. 16 izquierda), que consiste en un par de agujas magnéticas antiparalelas y un par de solenoides del mismo tamaño. Como los dos enrollamientos están ubicados para producir campos opuestos a la dirección de las agujas magnéticas,

sólo el campo debido a la magnetización de la muestra resulta efectivo, y es detectado por métodos ópticos.

En la actualidad se usan habitualmente: el magnetómetro de muestra vibrante, o el magnetómetro SQUID (superconducting quantum interference device).

En el magnetómetro de **muestra vibrante** desarrollado por Foner (Fig. 16 derecha), la muestra se ve forzada a vibrar en la dirección vertical, por un dispositivo similar a un parlante dinámico. El campo dipolar de la muestra induce una señal ac en el par de bobinas secundarias ubicadas a ambos lados de la muestra. Esta señal es amplificada y comparada con la señal producida por un imán estándar M, dando una señal proporcional al momento magnético de la muestra.

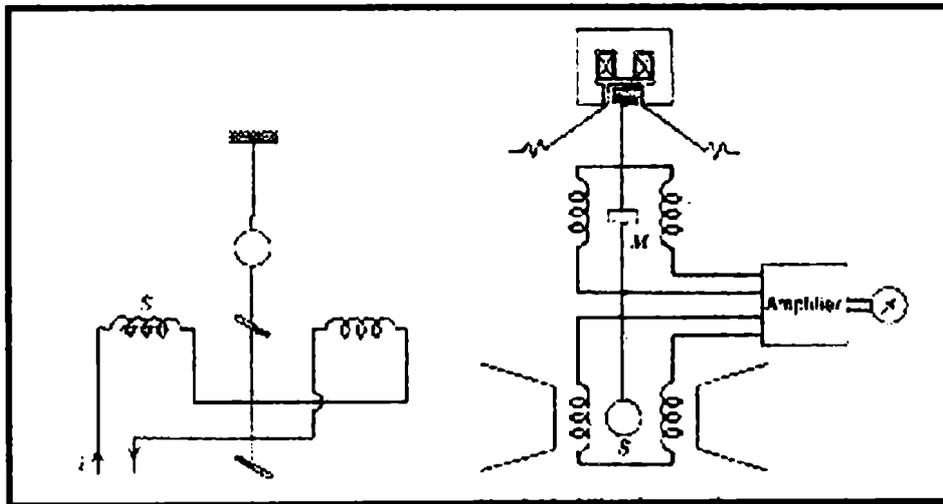


Fig. 16 La figura de la izquierda es un esquema de un magnetómetro convencional. La de la derecha muestra un magnetómetro de muestra vibrante.

En el **magnetómetro SQUID** (Fig. 17) la muestra, sometida a un campo magnético H fijo y homogéneo, es desplazada mecánicamente y atraviesa una bobina superconductora induciendo una corriente. Esta corriente es transmitida a una segunda

bobina superconductor, acoplada a la primera. La señal producida es transformada en valores de magnetización por un sistema electrónico. El compartimento de la muestra (M) está aislado del exterior por medio de una cubierta superconductor. El SQUID, que también se encuentra rodeado por una cubierta de plomo superconductor, tiene un sistema criogénico que le permite operar en un amplio intervalo de temperaturas (entre 2 a 400K).

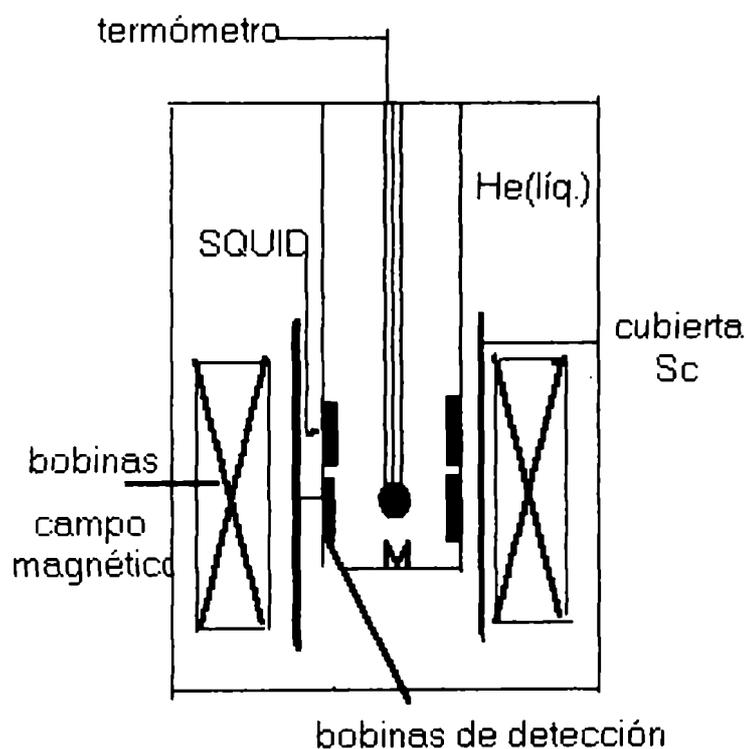


Fig. 16 Esquema de un SQUID. La muestra M se encuentra dentro de una cubierta superconductor en un baño de He. Se indican las bobinas generadoras del campo magnético y la bobinas de detección.

Las mediciones magnéticas de las muestras sintetizadas por nuestro método (Capítulo II) fueron realizadas en el magnetómetro SQUID del Instituto Balseiro del

Centro Atómico Bariloche (CNEA). La Fig. 17 muestra una fotografía del aparato empleado.



Fig. 17 Magnetómetro SQUID utilizado en las mediciones magnéticas de las muestras de hexaferrita de bario preparadas por nuestro método de síntesis. Pertenece al Laboratorio de Bajas Temperaturas del Instituto Balseiro, CAB, CNEA.

Capítulo II

Síntesis de partículas ultrafinas de la hexaferrita de bario por coprecipitación química

II-1 Introducción

La hexaferrita de bario, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, es un material magnético de gran importancia debido a su gran coercitividad que deriva de una alta constante de anisotropía magnetocristalina.

Entre sus aplicaciones (ver Capítulo I), están las relacionadas con el registro magnético de información, que requieren un adecuado control de la morfología de las partículas, especialmente forma y tamaño. Se busca obtener plateletas hexagonales con una relación óptima de diámetro a espesor (mayor que 5:1) [23, 24], ya que este tipo de partículas presentan altos valores de anisotropía magnetocristalina y un eje de fácil magnetización que se orienta perpendicular a la superficie.

Si se aplican las consideraciones teóricas del modelo de Stoner-Wholfarth [22] a la hexaferrita de bario, empleando entre otros parámetros los valores teóricos de la constante de anisotropía magnetocristalina y de la magnetización de saturación, se puede concluir que el material monodominio corresponde a partículas menores que $1\ \mu\text{m}$ [25, 26]. Existe, a la vez, un límite inferior en cuanto al tamaño, ya que las partículas muy pequeñas son superparamagnéticas. Se considera que este fenómeno se presenta a partir de $0,01\text{-}0,02\ \mu\text{m}$ [23]. Es importante señalar que la uniformidad de tamaño mejora las propiedades magnéticas.

En este capítulo se describe un método de síntesis de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ por coprecipitación química, que permite obtener partículas monodispersas, monodominio, a temperaturas relativamente bajas y con muy buenas propiedades magnéticas.

II-2 Estructuras cristalinas

El análisis de las características cristaloquímicas de la hexaferrita de bario y de la hematita fue parte esencial del diseño de una técnica que condujera, desde una solución acuosa, a un precursor íntimamente vinculado con la hexaferrita de bario. Por ese motivo en esta sección describiremos las estructuras cristalinas de la hexaferrita de bario y de la hematita. También se describirá la estructura de la monoferrita de bario, que suele formarse en los intentos de síntesis de la hexaferrita. En el Capítulo III se describirá la estructura magnética de la hexaferrita.

II-2.1 Estructura cristalina de la hexaferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)

En el Capítulo I se mencionó que la hexaferrita de bario es isomorfa con el mineral magnetoplumbita de composición $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Mn})_{12}\text{O}_{19}$ y está formada por un apilamiento de bloques espinela con el eje $[111]$ paralelo al eje cristalográfico c_{II} ; estos bloques están separados regularmente por capas Ba-O [28].

La Fig. 1 muestra que los oxígenos forman dos tipos de empaquetamientos: hexagonal compacto en las capas $\text{AB}'\text{A}$ y cúbico compacto en las capas ABC . El bloque espinela (ABCA) se ubica entre las dos capas que contiene Ba (B' y C'').

También podemos visualizar la estructura de la hexaferrita como apilamientos de bloques hexagonales **R** (capas $\text{AB}'\text{A}$) y cúbicos **S** (capas BC).

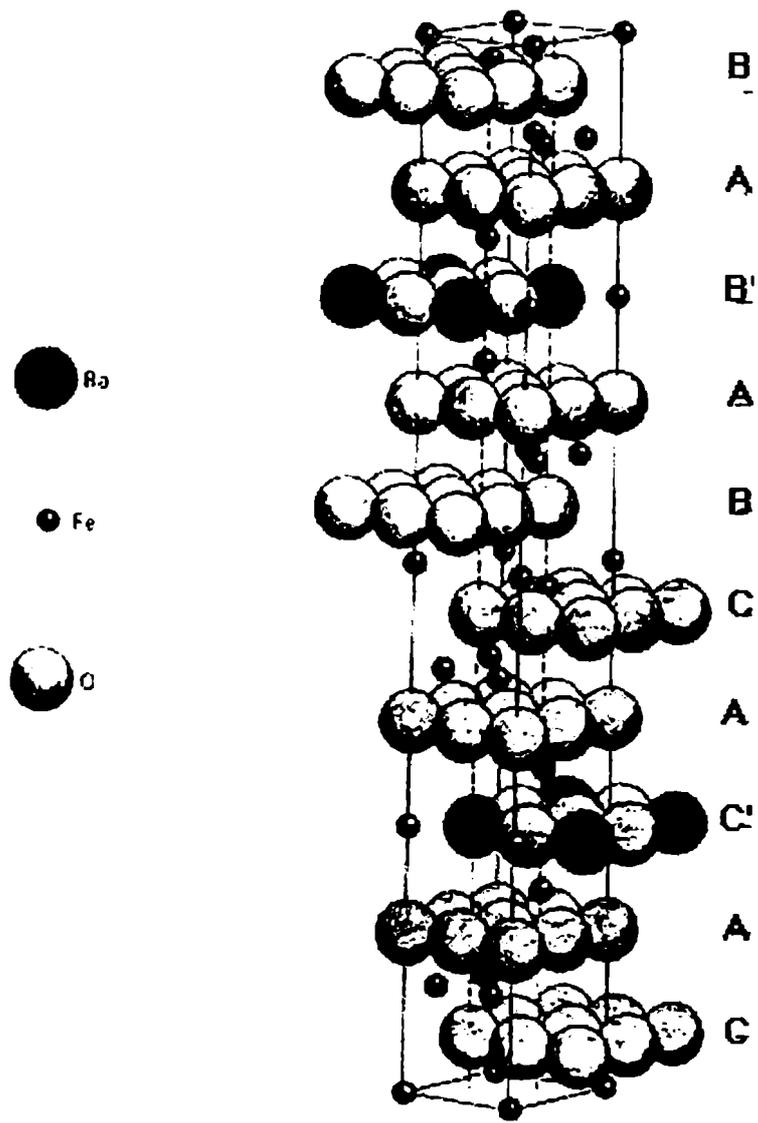


Fig. 1 Estructura de la celda unidad de la hexaferrita de bario. Hay bloques hexagonales (R) y bloques cúbicos (S).

La celda unidad de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ está formada por una sucesión de 10 capas BAB'ABCAC'AC... [29], las capas B' y C' tienen la composición O_3Ba y las restantes O_4 . Los átomos de Fe se ubican en huecos tetraédricos y octaédricos. La celda unidad de la ferrita de bario contiene por lo tanto 2 unidades de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

En compuestos relacionados, los iones Ba pueden ser reemplazados por estroncio o plomo, ya que sus radios son semejantes (Tabla 1):

Tabla 1

ion	radio (Å)
O ²⁻	1,32
Ba ²⁺	1,43
Sr ²⁺	1,27
Pb ²⁺	1,32

Radio iónico de los cationes que pueden reemplazar al bario en la estructura de la hexaferrita de bario.

Hay tres formas de coordinación para los átomos de hierro:

- octaédrica (18 Fe)
- tetraédrica (4 Fe)
- bipirámide trigonal (2 Fe)

El grupo espacial de la hexaferrita de bario es $P6_3/mmc$. Las posiciones atómicas para este grupo espacial, utilizadas para definir la estructura son: [30]

$$(12k) \quad (x, 2x, z; 2x, x, \bar{z}; x, \bar{x}, z; x, 2x, \frac{1}{2} - z; 2x, x, \frac{1}{2} + z; \bar{x}, x, \frac{1}{2} + z)$$

$$(4f) \quad \pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z)$$

$$(4e) \quad \pm (0, 0, z; 0, 0, \frac{1}{2} + z)$$

$$(2a) \quad (0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2})$$

$$(2b) \quad (0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4})$$

$$(2d) \quad (0, 0, \frac{1}{4}; 0, 0, \frac{3}{4})$$

$$(6h) \quad \pm (x, 2x, \frac{1}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; x, \bar{x}, \frac{1}{4})$$

Los átomos adoptan las siguientes posiciones:

2 Ba en (2d) ; 24 Fe en (2a), (2b), (4f) con $z = 0,028$, (4f) con $z = 0,189$ y (12k) con $x = 0,167$, $z = -0,108$ y 38 O en (4e) con $z = 0,150$, (4f) con $z = -0,050$, (6h) con $x = 0,186$, y (12k) con $x = 0,167$, $z = 0,050$ y con $x = 0,500$, $z = 0,150$. Los parámetros de la celda unitaria son : $a_o = 5,888 \text{ \AA}$ y $c_o = 23,22 \text{ \AA}$

Una inspección más cuidadosa de la estructura, nos permite diferenciar cinco posiciones diferentes para los iones Fe^{3+} en la red, con entornos diferentes. Si los indicamos con la notación de Wyckoff , podemos caracterizarlos:

- (12k) octaédrico
- (2a) octaédrico
- (2b) bipiramidal
- (4f₁) tetraédrico
- (4f₂) octaédrico

El Fe^{3+} ubicado en las capas que contienen Ba^{2+} aparece rodeado por cinco iones óxido, en coordinación bipiramidal (sitio 2b). En el Capítulo III se describirá la estructura magnética de la hexaferrita de bario a partir de las posiciones y el sentido del espín de los iones Fe.

II-2.2 Estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La formación de las diversas ferritas de bario puede visualizarse como un proceso de intercalación de BaO en la estructura de la hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Estos dos compuestos son los miembros terminales del diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO}$, y vale la pena por lo tanto describir la estructura del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La hematita tiene estructura de *corindón*, $D5_1$, $R3c$, rombohédrica, hexagonal. Se puede visualizar como capas de oxígeno (Fig. 2) en apilamiento hexagonal compacto con los iones metálicos en dos tercios de los sitios octaédricos.

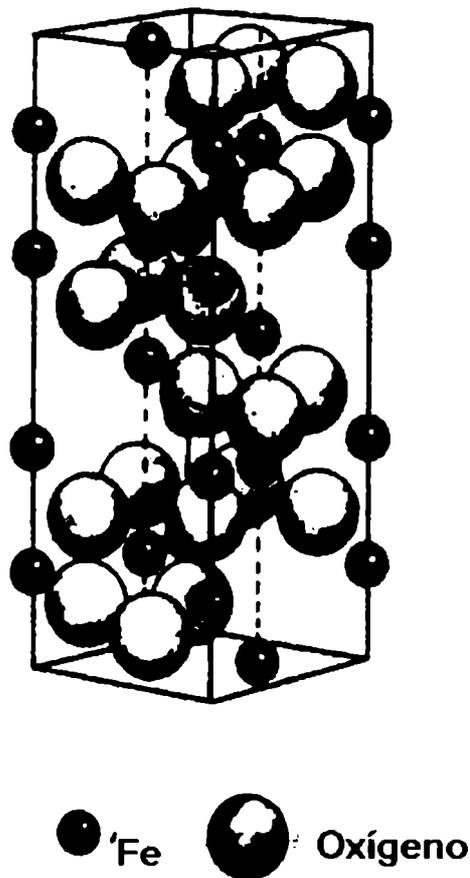


Fig. 2 Celda hexagonal del Fe_2O_3 con estructura de corindón.

Las posiciones atómicas correspondientes a los doce átomos de hierro son:

$$(0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) + 0,0,z; 0,0,\bar{z}; 0,0, \frac{1}{2} + z; 0,0, \frac{1}{2} - z$$

y las de los dieciocho átomos de oxígeno son:

$$(0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) + x,0, \frac{1}{4}; 0, x, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 0, \frac{3}{4}; 0, \bar{x}, \frac{3}{4}; x, x, \frac{3}{4} \text{ con } x = 0,31$$

y $z = 0,35$.

Los parámetros de celda son: [30] $a_o = 5,039 \text{ \AA}$ y $c_o = 13,75 \text{ \AA}$

II-2.3 Estructura cristalina de la monoferrita de bario (BaFe_2O_4)

La monoferrita de bario suele formarse en el curso de las reacciones en fase sólida entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y BaCO_3 . Es un contaminante probable en toda muestra de hexaferrita y vale la pena describir su estructura.

La monoferrita de bario presenta varios polimorfos [31]. La Tabla 2 muestra los parámetros de las diferentes fases.

Los átomos de la forma hexagonal se localizan en las posiciones correspondientes al grupo espacial $P6_322$:

2(b): $(0,0, \frac{1}{4}; 0,0, \frac{3}{4})$ dos átomos de Ba

4(f): $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, z$ con $z = 0,055)$ cuatro átomos de Fe

2(c): $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$ dos átomos de O

6(g): $(x,0,0; \dots$ con $x = 0,343)$ los seis átomos de O remanentes.

Tabla 2

Fase	$T(^{\circ}\text{C})$	Simetría	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	grupo espacial	D_z g cm^{-3}	D_m g cm^{-3}
α	1100	hexagonal	5,458		9,016	2	$P6_322$	4,46	---
β	950	hexagonal	5,463		8,710	2	$P6_322$	4,62	---
		pseudohex.	5,463	9,461	8,710	4	---	4,62	---
β'	20	ortorrómbica	5,442	9,325	8,670	4	$Bbm2$	4,73	4,69
γ	20	ortorrómbica	5,387	19,056	8,458	8	$Bb2_1m$	4,79	4,71

Parámetros cristalográficos de BaFe_2O_4 [31].

La Tabla 2 muestra que la monoferrita BaFe_2O_4 sufre transiciones polimórficas entre 800°C y 1000°C, originando fases ortorrómbica, pseudo hexagonal y hexagonal. El

compuesto α - BaFe_2O_4 , con dos fórmulas mínimas de BaFe_2O_4 por celda unidad puede considerarse isoestructural con el BaAl_2O_4 [32].

En la estructura ortorrómbica correspondiente a la γ - BaFe_2O_4 , cada átomo de hierro está rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de oxígeno; hay dos tipos de átomos de bario, de números de coordinación siete y once. El ordenamiento no corresponde a una estructura compacta.

La Fig. 3 muestra una proyección de la estructura ortorrómbica de la monoferrita de bario.

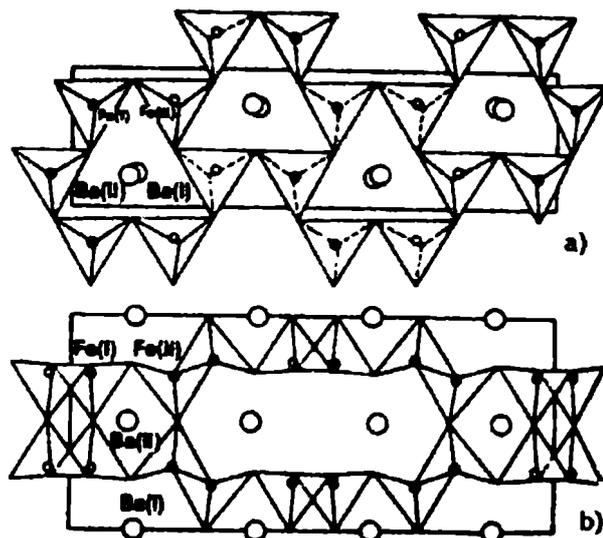


Fig. 3 Proyección de la estructura de BaFe_2O_4 según a) (001) y b) (010). Se muestra el ordenamiento tetraédrico de los átomos de oxígeno alrededor de los átomos de hierro. Los índices (I) y (II) distinguen átomos con diferente coordinación.

II-2.4 Relaciones estructurales entre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y BaFe_2O_4

La estructura del óxido de hierro (III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se caracteriza por la distribución en capas de los iones de hierro y oxígeno. Si no consideramos la deformación de la red, podemos representar esa estructura como capas de oxígeno y de hierro que se ubican en forma alternada (Fig. 4a). Existen capas alternadas de estequiometría FeO_2 , Fe_2O_2 y FeO_2 . La transformación de esta estructura en otra de tipo espinela puede lograrse introduciendo capas suplementarias metálicas y de oxígeno y modificando el carácter de la deformación de la red. Como ya se mencionó, se puede describir a la estructura de la monoferrita BaFe_2O_4 como el resultado de la difusión de los iones Ba^{2+} y O^{2-} en la red de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

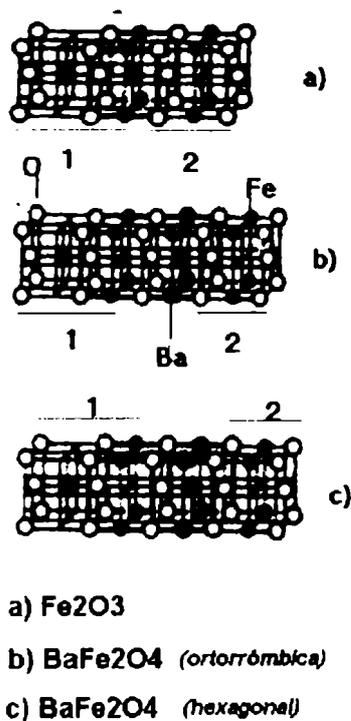


Fig. 4 Distribución de los iones por capas en las redes de las estructuras de: a) Fe_2O_3 ; b) BaFe_2O_4 y c) BaFe_2O_4 con la organización del bloque hexagonal. Se indican con números los bloques isoestructurales.

En la estructura de la hexaferrita de bario los iones oxígeno forman bloques de dos tipos: hexagonal y cúbico. La diferencia entre las estructuras de BaFe_2O_4 y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ se encuentra en la presencia en la red de hexaferrita, del bloque **R** hexagonal de los iones oxígeno.

II-3 Diagrama de Fases del sistema $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Se han publicado dos diagramas de fases del sistema $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$; los mismos se determinaron por difracción de rayos X, mediciones de puntos de fusión, métodos microscópicos y análisis químicos. Estos diagramas difieren en el tipo y número de fases intermedias caracterizadas.

En 1960, Yasumasa y col. [33] estudiaron los equilibrios en el intervalo de temperaturas de 800°C y 1350°C y caracterizaron tres fases estables: $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFe_2O_4 y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. En base a estos resultados, propusieron el diagrama de fases que se muestra en la Fig. 5. Yasumasa y col. concluyen que el compuesto BaFe_2O_4 se disuelve apreciablemente en $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Los límites de la composición de la solución sólida formada varían con la temperatura, a 1350°C , $\text{BaO}.4,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (18,2:81,8); a 800°C , $\text{BaO}.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ (16,7:83,3). También concluyen que el Fe_2O_3 no es soluble en $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, y que en cambio tiene una solubilidad elevada en la región de mayor contenido de bario, en la fase BaFe_2O_4 .

Las regiones monofásicas están marcadas en rayado en la Fig. 5. La composición de cualquier mezcla bifásica en el intervalo $(1:2) < (\text{Ba}:\text{Fe}) < (1:10,4)$ es la que corresponde a la estequiometría $x \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{n-2x}\text{O}_{19-4x}$ con $n = 10,4$, y valores adecuados de x para cada composición.

Las modificaciones en los parámetros cristalinos de la hexaferrita debidos a cambios en su estequiometría, no son fáciles de observar por difracción de rayos X, por lo cual es difícil determinar con precisión la solubilidad de las fases.

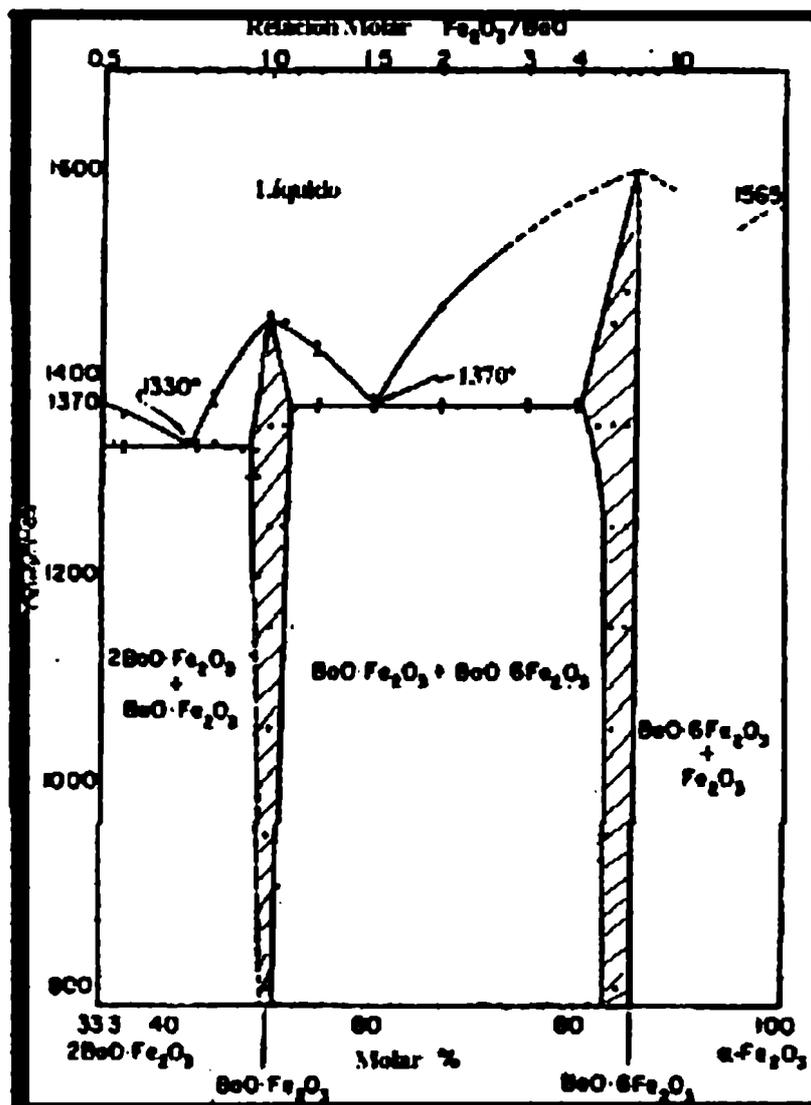


Fig. 5 Diagrama de fases del sistema BaO-Fe₂O₃. Las zonas rayadas indican regiones monofásicas.

El segundo diagrama de fases (Fig. 6) fue propuesto en 1973 por Sloccari [34], quien caracterizó una nueva fase $2\text{BaO}\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$) en la región que Yasumasa y col. describían como una mezcla bifásica.

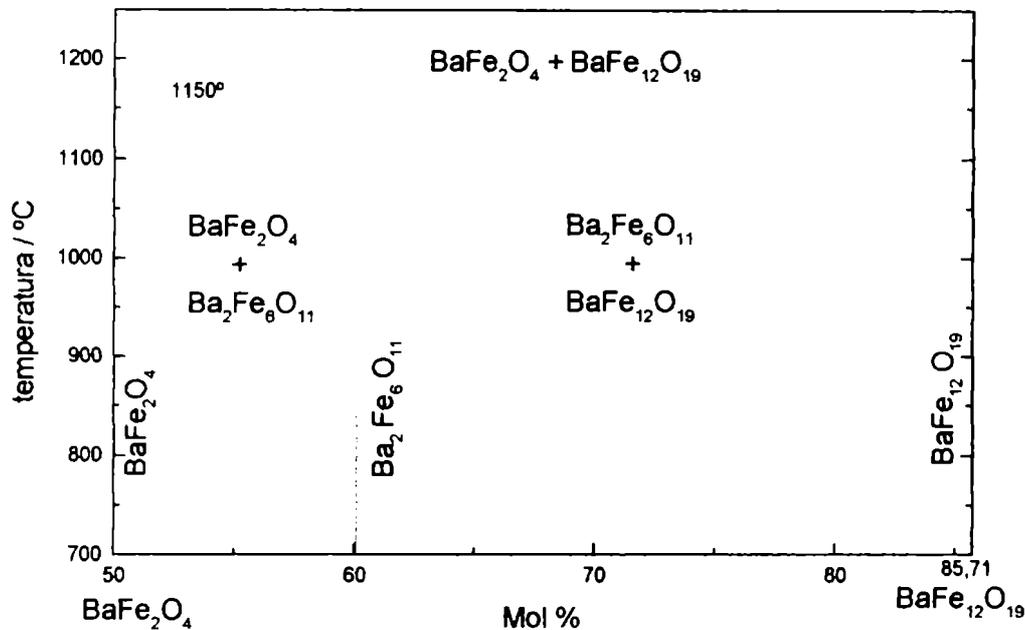


Fig. 6 Diagrama de fases del sistema BaO-Fe₂O₃ propuesto por G. Slocari [34].

Esta fase es difícil de sintetizar en forma directa, ya que su estabilidad es muy semejante a la de la mezcla BaFe₁₂O₁₉ + 9BaFe₂O₄.

Estos diagramas no describen toda la complejidad del sistema BaO/Fe₂O₃, en parte porque no incluyen fases metaestables. En 1981, Pouillard [35] determinó las propiedades termodinámicas de seis fases bien caracterizadas del sistema BaO-Fe₂O₃. Numerosos investigadores como Van Hook [36] y Staeblein [37] confirmaron la mutua insolubilidad de BaFe₂O₄ y BaFe₁₂O₁₉. Las diferencias entre las Figs. 5 y 6 reside precisamente en la estabilidad o metaestabilidad de la fase Ba₂Fe₆O₁₁ hasta temperaturas de 1145 ± 5°C.

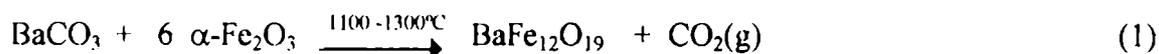
II-4 Métodos de preparación de BaFe₁₂O₁₉

La preparación de la hexaferrita de bario puede realizarse por diferentes métodos, entre ellos:

- 1) reacción en fase sólida (o método cerámico).
- 2) síntesis en medios fundidos.
- 3) coprecipitación.

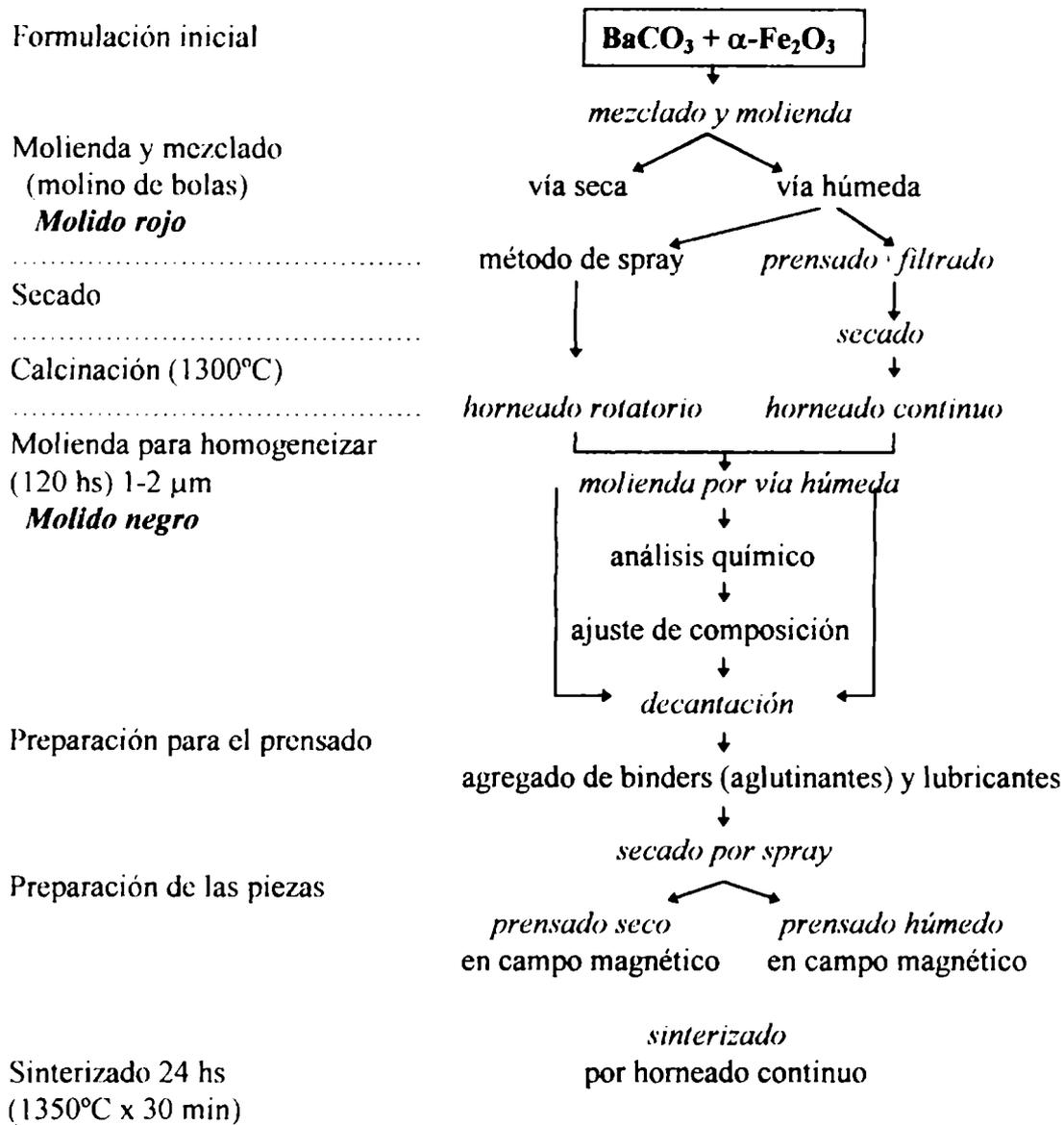
II-4.1 Reacción en fase sólida

El método de síntesis tradicional de la hexaferrita de bario consiste en la reacción en fase sólida entre el carbonato de bario y hematita a altas temperaturas:



El material obtenido está formado por macrocristales con un espesor y diámetro superiores a 10 y 50 μm , respectivamente. El mismo es sometido posteriormente a una prolongada molienda [5]. Es importante controlar la composición de la mezcla y la homogeneidad de la misma durante el procesado para evitar la formación de otras fases durante el proceso de preparación. En algunos casos se adiciona SiO₂ o pequeñas cantidades de MeO como aditivos, para formar una segunda fase de composición conocida durante el proceso de sinterizado, y retrasar así el crecimiento de grano que resulta inevitable si se consideran las altas temperaturas involucradas. No obstante, el material obtenido al final del proceso debe someterse a una molienda, en general húmeda, para reducir el tamaño de partícula a valores del orden de 1 μm . Esta operación puede modificar en mayor o menor grado la estequiometría del producto final por lixiviación preferencial del bario en el medio acuoso. El proceso de sinterizado final permite la recuperación parcial del material.

El método preparativo empleado en la fabricación tecnológica de las ferritas, es el *procesado cerámico estándar*, según el siguiente esquema:



Las reacciones en fase sólida en general dan mezclas homogéneas sólo en escala macroscópica; en consecuencia, para favorecer los procesos de difusión es necesario calcinar a muy altas temperaturas. Este tratamiento conduce al crecimiento de las partículas, que deben ser posteriormente molidas a fin de reducir el tamaño a

aproximadamente 1 μm , con la consecuente aparición de defectos cristalinos que afectan notablemente las propiedades magnéticas. En estos casos el comportamiento se vuelve apreciablemente inferior al ideal [25].

La cinética de formación de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ en fase sólida, fue estudiada por Leytyuk y col. [38], usando espectroscopía Mössbauer. Se intentó conocer el mecanismo de formación de la hexaferrita a partir de carbonato de bario y óxido de hierro (III), en la relación 1:6, a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación variables. Se encontró que a bajas temperaturas (900-1000°C), la velocidad de transformación de la fase sólida está determinada por las características morfológicas de las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la historia previa de este óxido. En este intervalo de temperatura, la formación de la hexaferrita ocurre principalmente en la capa superficial de las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A temperaturas mayores (1100-1300°C), la formación de la hexaferrita también está controlada por procesos de difusión, pero probablemente ocurre a través de fases intermedias: BaFe_2O_4 o Fe_3O_4 .

Como ya se dijo, la estructura hexagonal de la hexaferrita de bario, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, a partir de BaCO_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se forma por la difusión de iones Ba^{2+} y O^{2-} entre las capas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La presencia de BaFe_2O_4 y de Fe_3O_4 en las muestras es el resultado de la transformación de la estructura del óxido de hierro(III) por mecanismos de autodifusión del Fe^{3+} , O^{2-} y además la difusión del Ba^{2+} [38].

II-4.2 Métodos de fusión vítrea

Estos métodos se utilizan principalmente en la obtención de ferritas sustituidas con un tamaño de partícula por debajo de 0,25 μm . Básicamente, se busca la coprecipitación a partir de una mezcla fundida, de composición similar, de óxidos y carbonatos, junto con un fundente de cloruro de bario y óxido bórico en la relación 70:30 % en peso.

Ol'khovik y col. [39] obtuvieron con el método de fusión vítrea microcristales monodominios, a bajas temperaturas, con una distribución de tamaño muy uniforme (el 60 % de las partículas tienen $d < 0,1 \mu\text{m}$) y con un rendimiento cuatro veces mayor que el del método térmico convencional.

El método de síntesis por fusión vítrea permite preparar partículas de tamaño variable y controlado, libre de tensiones y defectos, lo que es muy útil cuando se buscan estudiar las propiedades magnéticas en función del tamaño de las partículas. El método no es útil para la preparación a escala industrial.

Shirk y Buessemer [40] ensayaron diferentes composiciones de B_2O_3 - BaO - Fe_2O_3 hasta conseguir un 50 % en peso de la fase hexagonal como única fase magnética, y estudiaron las propiedades magnéticas en función de la historia térmica de las muestras. Así, caracterizaron las partículas según el tamaño en: multidominio ($> 1 \mu\text{m}$), monodominio ($\approx 0,5 \mu\text{m}$) y superparamagnéticas ($\approx 100 \text{ \AA}$).

II-4.3 Métodos de coprecipitación química

Entre los métodos de síntesis por vía húmeda que se propusieron con el fin de evitar la molienda posterior a la preparación para reducir el tamaño de partícula (ver II-4.1), podemos citar el de coprecipitación química, los métodos sol-gel y sol-precipitación, la descomposición de precursores organometálicos y los métodos de spray-pirólisis entre otros [23, 39-46].

La característica más importante de los métodos de coprecipitación es la íntima combinación de los iones, idealmente a nivel atómico, de forma tal que los procesos de nucleación y cristalización pueden ocurrir a bajas temperaturas. Este comportamiento previene el crecimiento del grano durante el tratamiento térmico, obteniéndose partículas de muy pequeño tamaño ($\approx 0,1 \mu\text{m}$). El material obtenido está libre de las tensiones y de los defectos que aparecen durante el proceso de la molienda. Debido a estas características, las propiedades magnéticas de las hexaferritas obtenidas por

coprecipitación química son notablemente mejores que las de hexaferritas obtenidas por reacción en fase sólida.

Haneda [41] propuso la obtención de la hexaferrita de bario a partir del agregado de soluciones acuosas de BaCl_2 y FeCl_3 , que contienen la relación estequiométrica de Fe^{3+} y Ba^{2+} , a una solución fuertemente alcalina de NaOH ($\approx 2\text{N}$). Sugirió el agregado de Na_2CO_3 para favorecer la precipitación cuantitativa del bario, ya que el hidróxido de bario es relativamente soluble. El tratamiento posterior del precursor consistió en la calcinación durante 1,5 horas a 925°C . Ross [42] ensayó diferentes relaciones Fe/Ba en los precursores, y determinó que los materiales con las mejores propiedades magnéticas se obtuvieron a partir de una relación inicial Fe/Ba de 10,6. El análisis térmico diferencial (DTA) muestra el pico exotérmico de formación de la hexaferrita a 760°C . No observó fases intermedias durante la evolución térmica de los precursores.

Date [47], propuso la preparación de la hexaferrita por el método de precipitación química, utilizando una solución muy concentrada de hidróxido de sodio (6 N), evitando el agregado de carbonato de sodio. Con estas modificaciones obtuvo la hexaferrita con mejores propiedades magnéticas que con el método anterior (mayor coercitividad y magnetización de saturación).

Otros métodos por vía húmeda usan precursores orgánicos, que permiten obtener partículas muy pequeñas por hidrólisis y descomposición de complejos metalorgánicos. Haneda y col. [44] emplearon mezclas de soluciones de acetilacetonato de bario y sales de hierro en relaciones variables, a las que sometieron a reflujo e hidrólisis a baja temperatura para obtener los precursores de la hexaferrita. Con este método se obtuvieron la hexaferritas de mayores valores de coercitividad (95 % del teórico).

La preparación de hexaferritas de bario a partir de geles liofilizados, fue investigada por Lucchini y col. [43], que utilizaron soluciones de pectato de amonio y nitratos de hierro y bario. Consiguieron preparar partículas pequeñas a temperaturas relativamente bajas. La velocidad de formación de la hexaferrita durante este proceso

está controlada por la oxidación de los iones Fe^{2+} , formados durante la combustión de la materia orgánica. No informó sobre mediciones magnéticas de estos compuestos.

En este trabajo proponemos un nuevo método de preparación de un precursor de la hexaferrita de bario. En esencia, se trata de un método de coprecipitación química a partir de una solución fuertemente alcalina en presencia de un oxidante como hipoclorito de sodio, a la que se agregó Fe(III) , de forma de generar iones ferrato (VI). A esta solución se le incorpora bario, de forma de tener como precursores de la hexaferrita, los hidróxidos hidratados de hierro y bario.

II-5 Parte experimental

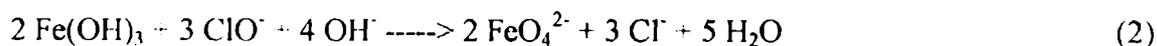
II-5.1 Síntesis del precursor

II-5.1.1 Preparación de la solución de ferrato de sodio (Na_2FeO_4)

Se empleó la técnica modificada de Thompson y col. [48,49], que emplean hipoclorito de sodio como oxidante del Fe^{3+} , para mejorar notablemente el rendimiento de la reacción, si se lo compara con métodos preparativos anteriores [50].

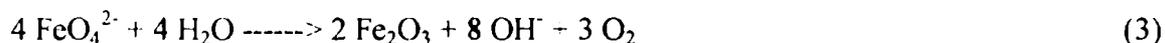
En una solución concentrada de hidróxido de sodio (10 M), se burbujeó cloro hasta obtener una solución aproximadamente 3 M de hipoclorito de sodio (NaClO), y también 3 M en cloruro de sodio (NaCl). Se mantuvo la temperatura debajo de 20°C durante todo el proceso. Esta solución se filtró a través de vidrio sinterizado de porosidad media para separar el cloruro de sodio precipitado. Luego, lentamente y con agitación, se agregó nitrato de hierro(III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en cantidad suficiente para obtener una solución 0,55 M en hierro. El agregado de la sal de hierro debió hacerse muy lentamente, mientras se saturaba con hidróxido de sodio, para así favorecer la oxidación del Fe(III) a Fe(VI) . Después de filtrar para separar el cloruro de sodio (formado durante la reducción del hipoclorito de sodio) y el hidróxido de hierro(III)

remanente, se obtuvo una solución violeta de apariencia siruposa de ferrato de sodio (Na_2FeO_4).

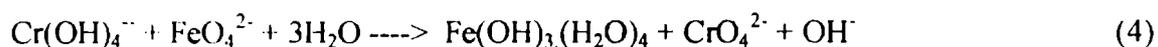


Esta solución es estable en soluciones alcalinas concentradas. Los estudios de estabilidad de estas soluciones fueron realizados por Wagner y col. [51], quienes analizaron la cinética de descomposición de las soluciones de ferrato (VI) con la temperatura, la concentración, la alcalinidad, y con la exposición a la luz. Scheyer y col. [52] estudiaron los efectos de algunas sales inorgánicas sobre la estabilidad de estas soluciones. El ion ferrato (VI) es un oxidante energético que se descompone rápidamente a temperaturas mayores que 50°C .

La reacción de descomposición del ion ferrato está acompañada por desprendimiento de oxígeno:



La oxidación del Fe(III) a Fe(VI) durante la preparación no es completa, por lo que fue necesario determinar el contenido de ion ferrato en la solución antes de incorporar la sal de bario en la proporción deseada. Se empleó el método del cromo (III) [53], que se basa en la oxidación del Cr(III) por el anión ferrato(VI):



Se añade una alícuota conocida de la solución de ferrato (VI) a una solución alcalina de ion cromito previamente valorada. El exceso de cromito se valora por retorno con una solución de sal ferrosa. Este método conduce a resultados reproducibles

si se cuidan las condiciones experimentales: relación oxidante/reductor y preparación de la solución de cromito inmediatamente antes de su utilización.

II-5.1.2 Preparación del precursor

Bajo agitación continua, se agregó $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a la solución de ferrato de sodio en cantidades adecuadas para alcanzar la relación Fe:Ba deseada. Este reactivo se agregó en forma de solución en NaOH 6-7 M. Se exploraron diversas relaciones Fe:Ba hasta encontrar las condiciones óptimas en 11:1, considerando la relativa solubilidad del hidróxido de bario, y las mejores propiedades magnéticas del producto final.

Durante toda la preparación, es importante preservar las soluciones alcalinas del contacto con el aire, para prevenir la carbonatación de las mismas. La preparación se mantuvo por 20 horas en continua agitación a temperatura ambiente para favorecer la homogeneidad y también para sistematizar la preparación. Al cabo de este tiempo, la mayor parte del ferrato inicial permaneció como tal. Para acelerar la descomposición, se mantuvo la solución a 80°C por una hora y luego se dejó estacionar a temperatura ambiente.

Se filtró con ayuda de vacío, a través de vidrio sinterizado de porosidad media preservando el sólido del contacto con aire. El lavado se realizó con pequeñas porciones de $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50:50) para remover el cloro residual y eventualmente hidróxido de sodio remanente, y luego con $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ para remover el alcohol. El sólido se mantuvo en estufa a 110°C , durante una noche.

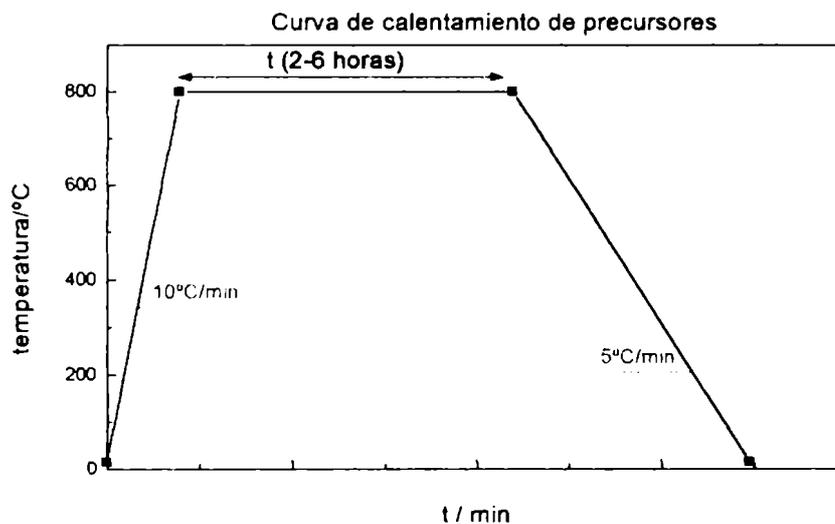
Todos los reactivos empleados durante la síntesis y las determinaciones fueron de grado analítico.

II-5.2 Análisis químico

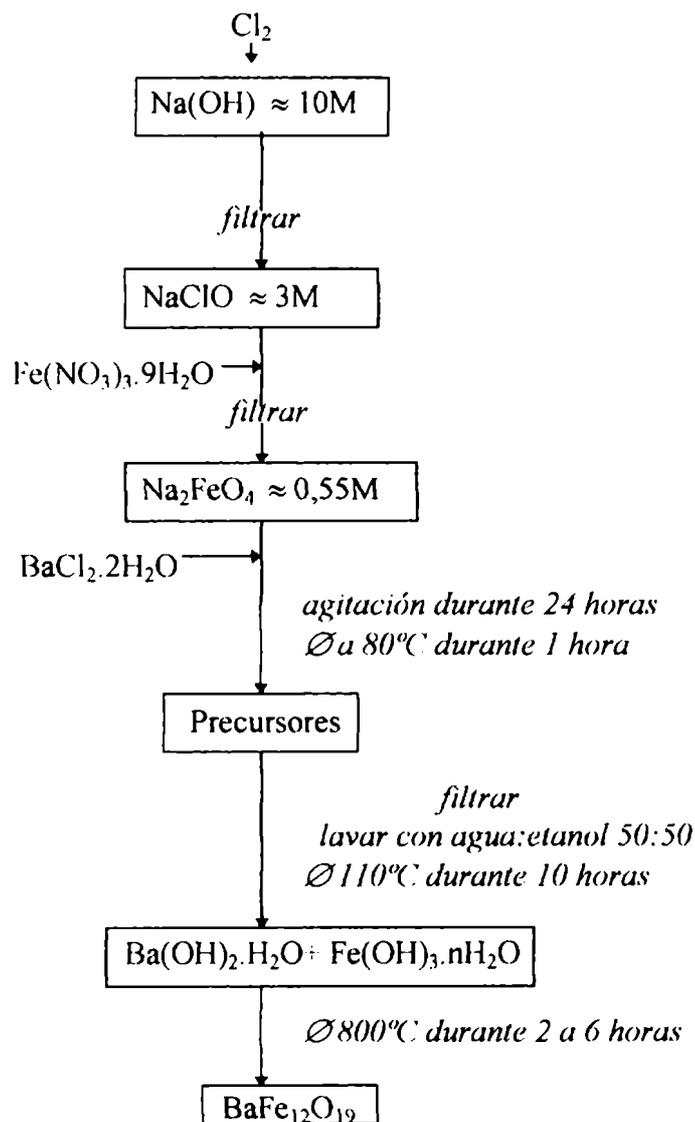
La composición del precursor, de la solución remanente durante la preparación y de la hexaferrita calcinada, fueron analizados por espectrometría de absorción atómica y algunas determinaciones de bario se repitieron por el método de absorción atómica en plasma acoplado inductivamente (ICP). Las muestras se solubilizaron en HCl 1:1 con un cuidadoso calentamiento para favorecer la disolución.

II-5.3 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se realizó a diferentes temperaturas según el siguiente esquema:



Los precursores se sometieron a diferentes temperaturas durante tiempo variable (entre 2 y 6 horas), a fin de optimizar las condiciones de formación de la hexaferrita de bario. El calentamiento se realizó en un horno eléctrico, marca "INDEF", modelo 331, programable y en aire. Podemos resumir el método general de preparación a través del siguiente esquema:



II-5.3.1 Transformación térmica del precursor

Para estudiar la transformación térmica del precursor, se calentaron diferentes muestras del mismo precursor a temperaturas comprendidas entre 570°C y 900°C durante 6 horas en un horno eléctrico, en atmósfera de aire. Al cabo de ese tiempo se llevaron a temperatura ambiente rápidamente.

El seguimiento de la transformación se realizó por difracción por rayos X y espectroscopía Mössbauer.

II-5.4 Caracterización del precursor y de los sólidos obtenidos

El precursor, algunos productos intermedios y el sólido final, fueron caracterizados por:

- Difracción de Rayos X (DRX).
- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y microsonda (EDS)
- Espectroscopía Mössbauer.
- Espectroscopía Infrarroja (FTIR)
- Análisis Térmico Diferencial (DTG y DTA)
- Ciclo de Histéresis Magnética.

Los instrumentos utilizados para estas caracterizaciones fueron en el orden que se citan:

- Difractómetro de Rayos X RIGAKU θ -2 θ , con lámpara de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)
- MEB PHILIPS modelo 515 con microsonda para EDS.
- Equipo de Mössbauer de transmisión ELSECENT, operado en el modo de aceleración constante.
- Equipo NICOLET para FTIR 510 P.
- Termoanalizador METTLER TA 3000 y termobalanza NETSCHZ STA-409.

-- Magnetómetro SQUID (ver Capítulo I).

Para las mediciones de Mössbauer las muestras (masa \approx 45 mg) se diluyeron con sacarosa. Las muestras para IR se prepararon con la técnica de la pastilla de KBr.

Las mediciones de TG, DTG y DTA se realizaron en diferentes equipos, utilizando diferentes masas y velocidades de calentamiento del mismo precursor. Para la medición de TG y DTG se empleó una masa de 15,206 mg, calentando a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El intervalo de temperatura fue de 40 a 1000°C . Para las mediciones simultáneas de TG, DTG y DTA, se empleó una masa de 49,35 mg, calentando a $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El intervalo de temperatura fue de 25 a 1000°C .

II-6 Resultados

II-6.1 Caracterización del precursor obtenido.

La mezcla alcalina final de la preparación (II-5.1.2) que contenía el ion ferrato (VI) y bario(II) evolucionó lentamente con desprendimiento de oxígeno. En el curso de la reacción no se formó ferrato de bario BaFeO_4 , según se determinó por difracción de rayos X de los sólidos filtrados; la baja concentración de Ba(II) en solución explica este hecho [49]. Los difractogramas de rayos X del precursor obtenido a 110°C , demuestran que el mismo es una mezcla de hidróxido de bario hidratado cristalino y oxohidróxidos de hierro(III). La Fig. 7 muestra picos anchos asociados a la baja cristalinidad del precursor. Es interesante observar la presencia de un pico ancho alrededor de $2\theta = 30^{\circ}$; que no puede atribuirse a la ferrihidrita, y que coincide con un pico de la hexaferrita (ver más adelante). Este pico ancho sugiere que ya en el precursor puede haber una formación parcial de un óxido mixto de hierro y bario, estructuralmente vinculado con la hexaferrita. Ningún otro procedimiento suave ha informado esta notable característica. Se indican los picos que se asignan a la ferrihidrita (Fe), no obstante el difractograma presenta una superposición de picos; algunos coinciden con la goetita

FeO(OH) y otros oxohidróxidos de Fe(III) como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se observan, además las principales líneas de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Cuando el lavado no fue suficiente, fue posible detectar en el difractograma algunas líneas correspondientes al NaCl.

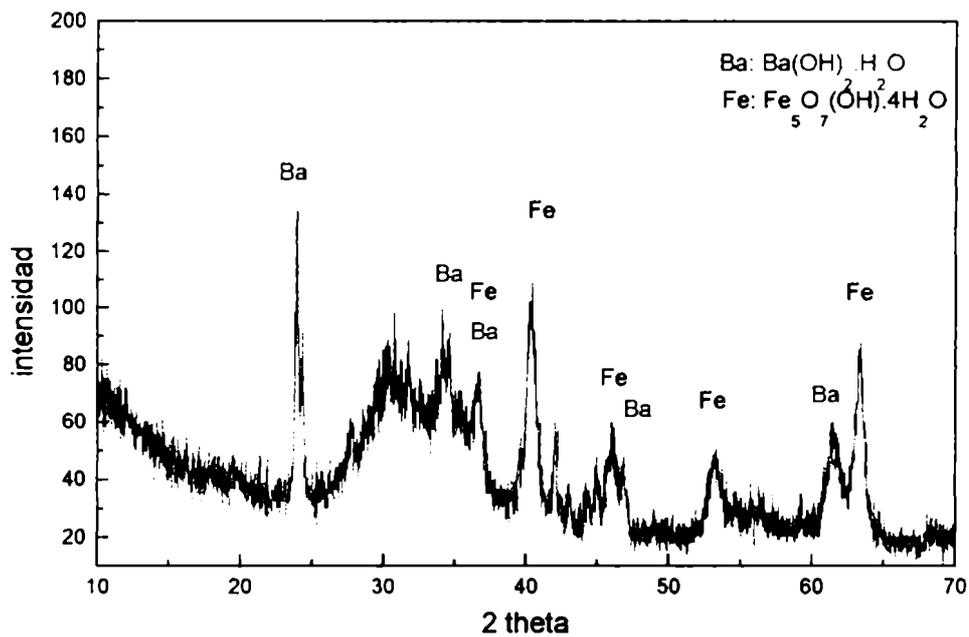


Fig. 7 Difractograma de los precursores tratados a 110°C. Se indican algunas de las principales líneas correspondientes a la indexación de los picos con el soft Ident de Philips.

El espectro Mössbauer del precursor (Fig. 8a), indica la presencia de una distribución de partículas de muy pequeño tamaño en el ámbito de comportamiento superparamagnético. Cuando la muestra es poco cristalina no hay un ordenamiento de largo alcance, y en esos casos, el campo hiperfino de cada sonda Mössbauer es

levemente diferente y aparece una distribución de señales muy similares. Para ajustar el espectro es necesario, entonces, aplicar una distribución de campos hiperfinos que considera la superposición de los sextupletes (lorentzianas) de parámetros semejantes. Para este tipo de ajuste se usó el programa Normos [54] para distribuciones de campo hiperfino. De este ajuste se obtuvo una curva de distribución con un máximo H_M y un valor medio $\langle H_q \rangle$.

El espectro obtenido a 15K (Fig. 8b), muestra una mejor resolución visualizándose los sextupletes correspondientes.

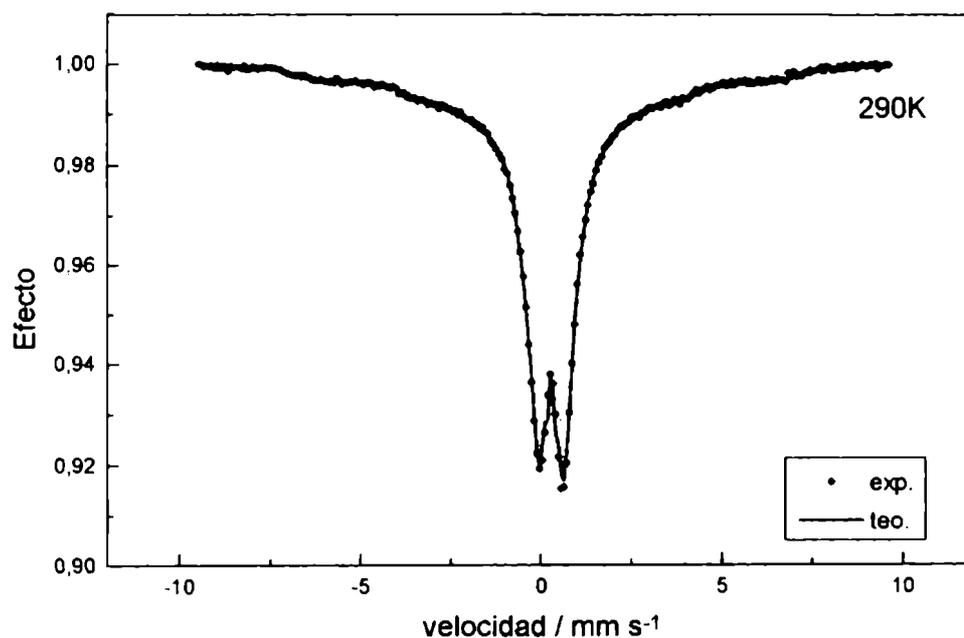


Fig. 8a) Espectro Mössbauer de polvos de precursor a temperatura ambiente. La señal indica un comportamiento paramagnético caracterizado por un doblete central o la presencia de partículas superparamagnéticas.

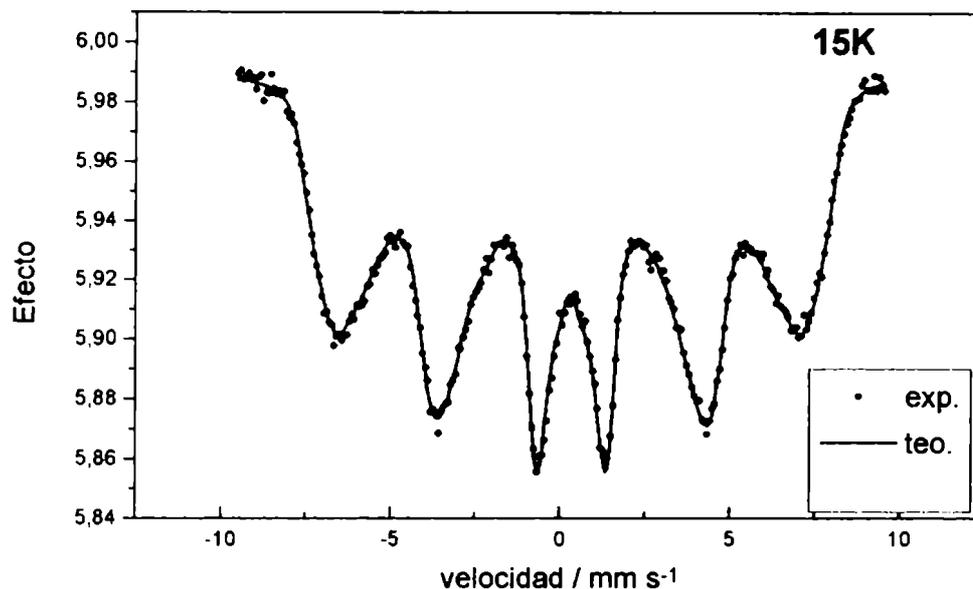


Fig. 8b) Espectro Mössbauer experimental obtenido a bajas temperaturas (15K) del precursor. Nótese la resolución del sextuplete (ver Capítulo I).

La Tabla 3 muestra los parámetros obtenidos a partir del ajuste de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente y a bajas temperaturas.

Tabla 3

Precursor	H_M/T	$\langle H_a \rangle/T$	$QS/mm\ s^{-1}$	$I.S./mm\ s^{-1}$
TA	3,18	13,8	0,02	0,37
15K	42,64	32,90	--	--

Parámetros correspondientes al espectro Mössbauer del precursor a temperatura ambiente (TA) y a bajas temperaturas (15K).

Los análisis de espectroscopía Mössbauer del precursor, a temperatura ambiente, permiten corroborar las características superparamagnéticas de las partículas obtenidas, asociadas al pequeño tamaño, que se manifiesta en una marcada diferencia entre el valor de campo máximo (H_M) de la distribución y el valor medio ($\langle H_d \rangle$). Es necesario bajar la temperatura a 15K (Fig. 8b) para visualizar los sextupletes y poder identificar el tipo de óxido de hierro que forma el precursor. Los parámetros Mössbauer indican la presencia de ferrihidrita $Fe_5O_7(OH) \cdot 4H_2O$ sin que sea posible descartar posibles partículas de goetita.

La Fig. 9 muestra una microfotografía de barrido de las partículas del precursor. Es importante remarcar el pequeño tamaño y la homogeneidad de las mismas, características asociadas a los métodos de precipitación por vía húmeda. Los datos de EDS indican, que dentro del volumen de muestra analizado según la técnica ($1 \mu m^3$), la composición es homogénea y constante.

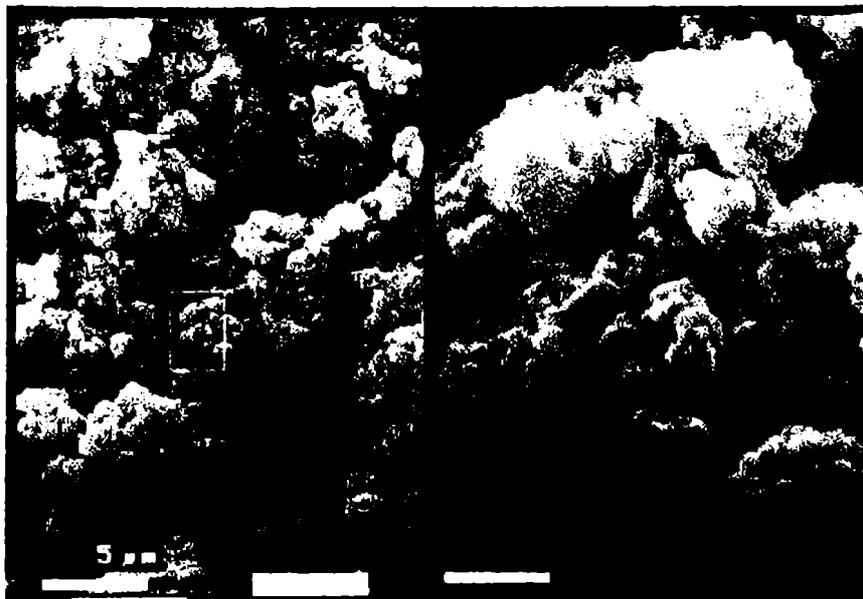


Fig. 9 Microfotografía de los precursores. Obsérvese la homogeneidad de forma y tamaño característica de los métodos de coprecipitación.

La presencia de un oxohidróxido de hierro amorfo como componente mayoritario en el precursor, se evidencia en el espectro infrarrojo. La Fig. 10 muestra los espectros del precursor y del precursor calcinado a 500°C durante 6 hs; a) en la región de 4000-2000 cm^{-1} y b) en la región 2000-250 cm^{-1} . La banda de absorción centrada en 3420 cm^{-1} es típica del estiramiento del O-H en oxohidróxidos férricos. Podemos observar a 2400 cm^{-1} un pequeño pico que corresponde a trazas de carbonatos. Las bandas centradas en 1636; 1437; 1060; 851 y 440 cm^{-1} pueden asignarse a un oxohidróxido de hierro de baja cristalinidad, posiblemente ferrihidrita [55].

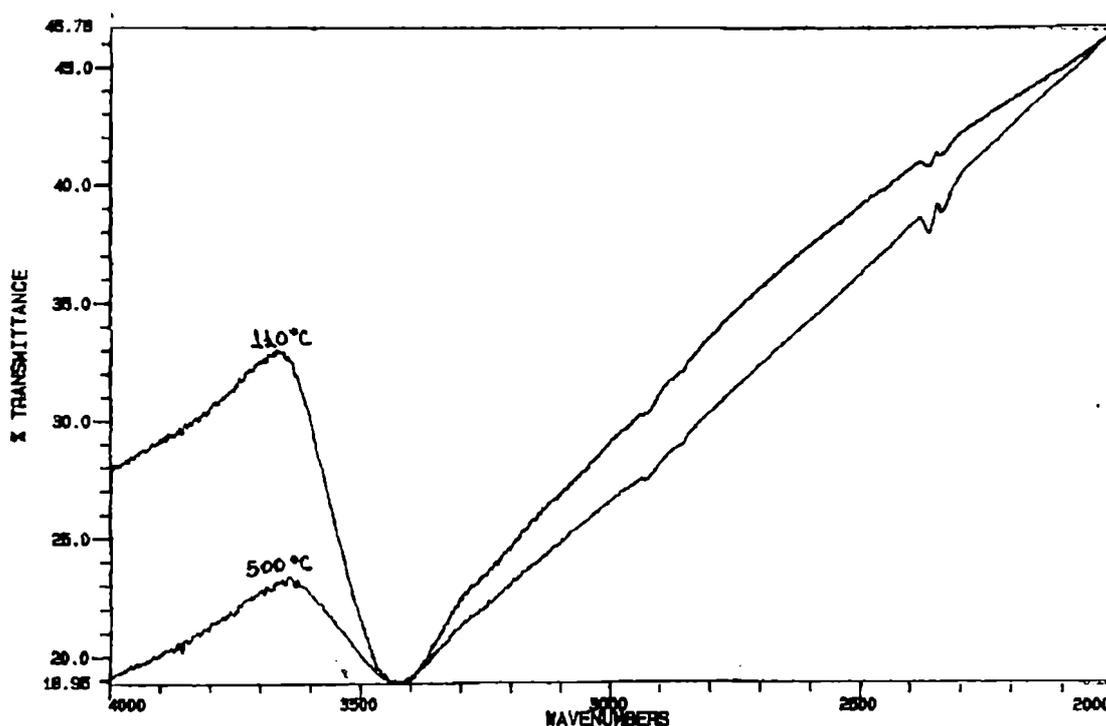


Fig.10 a) IR del precursor secado a 110°C y del mismo calcinado a 500°C durante 6 horas. Nótese la mayor absorción del grupo OH a 110°C y el pequeño pico debido a trazas de carbonatos a 2400 cm^{-1} .

Algunos picos pueden también ser indicativos de la presencia de goetita o δ -FeOOH, como los de 1636; 851; 564, 314 y 274 cm^{-1} aunque se encuentran algo desplazados con respecto a valores de bibliografía [55]. La estrecha relación estructural

entre todas estas fases los hace, por un lado, muy similares cuando las partículas son muy pequeñas, y por otro lado, muy difíciles de discriminar.

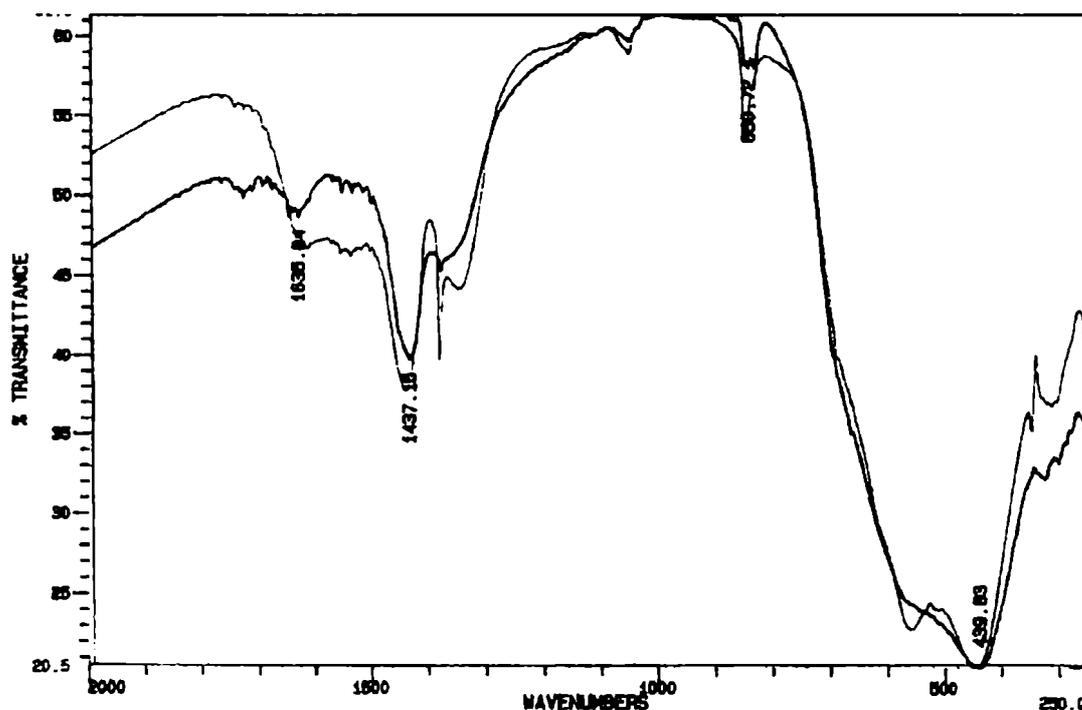


Fig. 10 b) IR del precursor (trazos más débiles) y del mismo calcinado a 500°C durante 6 horas. Los picos más intensos corresponden a la ferrihidrita, con posible contribución de otros oxohidróxidos de hierro (III).

La conclusión más importante del análisis del espectro IR es que el contenido de carbonato en el precursor es mínimo (ver intensidad de la banda de 2400 cm^{-1}), y que las precauciones tomadas durante la preparación fueron adecuadas. La señal que se observa a 1380 cm^{-1} puede indicar vestigios de nitratos.

Algunos de los picos característicos tienen menor intensidad en la muestra calcinada.

II-6.2 Transformación térmica del precursor

La Fig. 11 muestra algunos de los difractogramas del precursor calentado durante 6 horas a diferentes temperaturas.

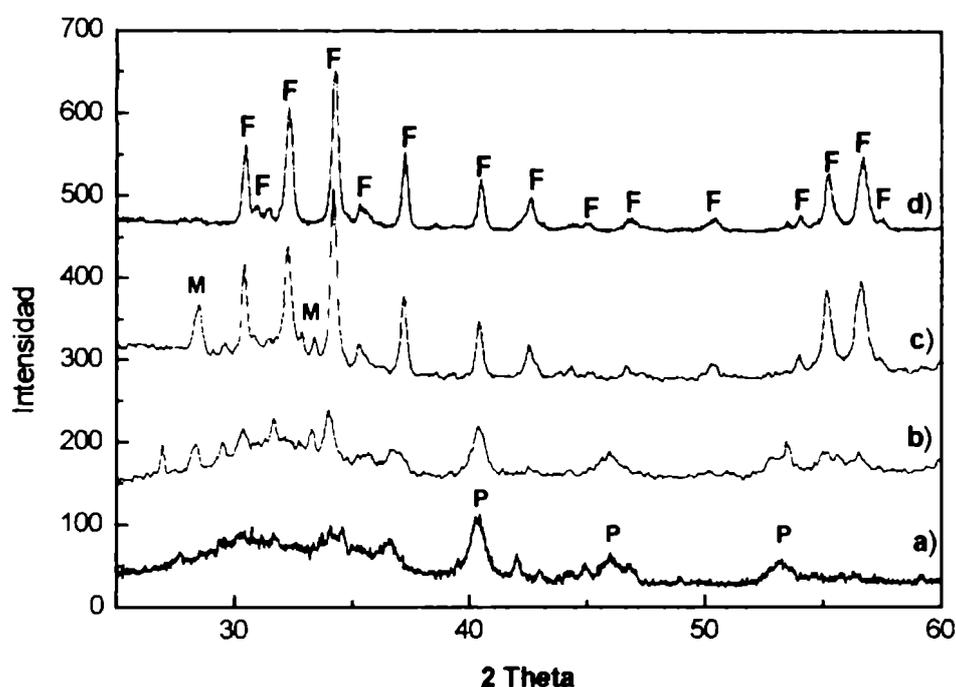


Fig. 11 Difractogramas del precursor (a) y de muestras tratadas durante 6 horas a 570°C (b), a 620°C (c) y a 710°C (d). Se indican con F los principales picos de la hexaferrita de bario, con M los de otra posible fase (ver texto) y con P algunos de los picos del precursor (ver Fig. 6).

Se observa poca cristalización en los difractogramas de las muestras tratadas hasta 570°C. El análisis de los principales picos de la muestra tratada a 620°C indican la presencia de la hexaferrita como fase mayoritaria y algunos picos sugieren la posible presencia de monoferrita como fase intermedia. Esta fase desaparece con el tratamiento térmico y no se confirmó la formación de esta fase en todas las preparaciones, ya que se

comprobó que la presencia de trazas de monoferrita era más marcada cuando el tratamiento térmico era prolongado (6 horas) y a bajas temperaturas (menores que 700°C). La muestra a 710°C presenta únicamente las líneas principales de la hexaferrita de bario.

La Fig. 12 presenta algunos de los espectros Mössbauer medidos a temperatura ambiente. En la figura se indican los valores experimentales con puntos y las curvas correspondientes a los ajustes.

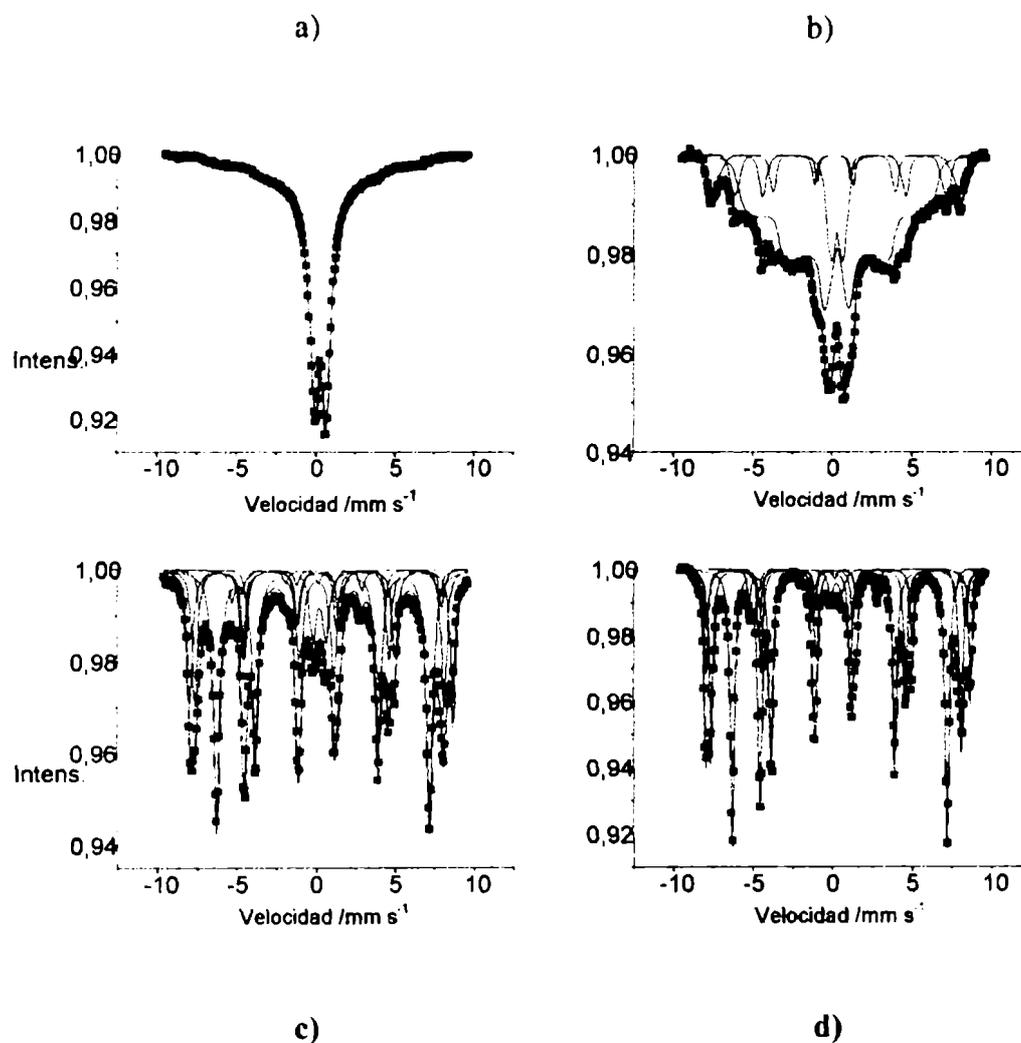


Fig. 12 Espectros Mössbauer de : a) precursor, b) muestra tratada a 570°C, c) muestra a 620°C y d) muestra a 710°C.

Las curvas de ajuste se basa en la asignación de grados de ocupación a cada uno de los sitios cristalográficos de Fe(III). Los resultados referidos al producto final (calcinado a 800°C) se presentarán en la sección II-6.3. El espectro Mössbauer del precursor fue discutido en II-6.1.

En la muestra calcinada a 570°C (Fig. 12b), el espectro Mössbauer a temperatura ambiente muestra una superposición de distribución por la baja cristalinidad de la muestra junto con la aparición de señales correspondientes a los sitios más intensos de la hexaferrita, los sitios 12k y 4f₁ y 4f₂, superpuestas con una amplia distribución de campo hiperfino (HFD) y un doblete central. Este espectro fue ajustado con un doblete (QS = 0,70 mm s⁻¹, I.S. = 0,36 mm s⁻¹) y con tres HFD, una correspondiente al precursor y dos asociadas a los sitios cristalinos más intensos arriba mencionados. Estos parámetros de las tres HFD's se muestran en la la Tabla 4 :

Tabla 4

HFD	H _M /T	<H _a >/T
1	31,0	22,7
2	41,4	41,1
3	48,5	47,9

Parámetros de ajuste de HFD. Muestra calcinada a 570°C.

La HFD₁ corresponde al precursor. La diferencia entre el valor máximo (H_M) y el campo promedio (<H_a>) se debe a la poca cristalinidad del material. Esta diferencia es marcadamente menor en las HFD₂ y HFD₃ que corresponden a los sitios cristalográficos de la hexaferrita.

Las HFD correspondientes a cada temperatura se ajustaron usando el mismo valor de Q.S y de I.S. para todas las distribuciones. La HFD₁ representa el 71 % del área

total, este porcentaje es cada vez menor a medida que aumenta la temperatura de cada tratamiento térmico.

En la muestra calcinada a 570°C, el espectro MS a temperatura ambiente indica la presencia de los cinco sextupletes característicos de la hexaferrita de bario, además del doblete central y una HFD menos intensa. En coincidencia, el espectro de rayos X muestra las principales líneas de la hexaferrita y los mismos picos adicionales de la muestra anterior, pero con menores intensidades.

Las muestras tratadas a temperaturas mayores, por encima de 620°C, muestran espectros Mössbauer y difractogramas de rayos X similares a los observados en las Figs. 11 y 12c) y d) respectivamente. En todos los casos, los parámetros Mössbauer ajustados (Tabla 5), son similares, e indican una hexaferrita de bario muy bien cristalizada [56, 57].

Tabla 5

Parámetro	12k	4f ₁	4f ₂	2a	2b
(H _{hf} ± 0,2)/ T	41,9	48,8	51,6	50,2	40,1
(IS ± 0,03)/ mm s ⁻¹	0,35	0,24	0,37	0,25	0,26
(QS ± 0,02)/ mm s ⁻¹	0,42	0,18	0,15	0,08	2,12

Parámetros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente de las muestras de hexaferrita de bario bien cristalizadas.

La intensidad del doblete central decrece a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, y no se ve afectada por la temperatura de medición del espectro Mössbauer hasta 15K. Los resultados presentados en la Tabla 5 corresponden a los ajustes que se obtuvieron para la muestra tratada a 800°C durante 6 hs. La complejidad del espectro Mössbauer de la hexaferrita de bario (5 sextupletes) hace difícil asignar con precisión las contribuciones de los sitios 2a, 4f₁ y 4f₂ ya que las señales correspondientes a estos sitios están muy próximas (ver valores de H_{hf}). El valor del

desdoblamiento cuadrupolar (QS) del sitio 2a corresponde al entorno octaédrico muy poco distorsionado (pequeño valor de QS); en cambio, el del sitio 2b está de acuerdo con el entorno asimétrico de la coordinación trigonal piramidal.

Se calcularon las áreas relativas de los subspectros de las muestras tratadas por encima de 620°C considerando que los cinco sitios cristalográficos tienen el mismo factor de probabilidad que ocurra el proceso Mössbauer. Los resultados se muestran en la Fig. 13.

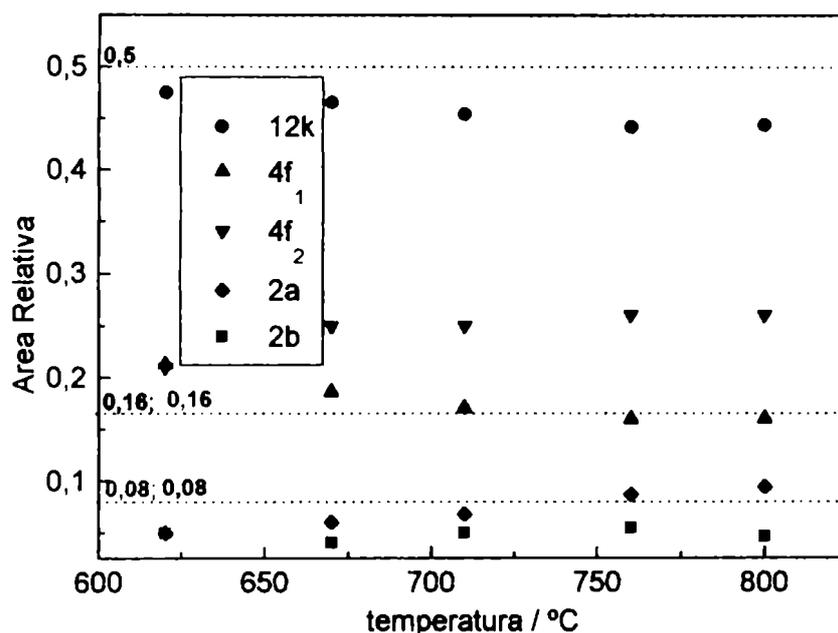


Fig. 13 Intensidades relativas de las señales de los cinco sitios cristalográficos del Fe(III) en función de la temperatura de calcinación de las muestras. La línea de puntos indica los valores teóricos de las poblaciones de cada sitio.

La Fig. 13 muestra la evolución de población de los sitios cristalográficos del Fe(III) con la temperatura de formación. La población de estos sitios también depende

de la composición estequiométrica inicial del precursor, como se discutirá en el Capítulo III. El grado de ocupación del sitio 12k es $\approx 87\%$ del valor teórico (0,5) por encima de $t > 750^\circ\text{C}$; el sitio 2b está poblado por debajo del valor teórico (0,08) mientras el $4f_2$ está superpoblado. Estos valores dan una indicación del número de defectos puntuales, lo que afecta a las propiedades magnéticas. Sobre este tema se volverá en el Capítulo III.

La Fig. 14 muestra las curvas termogravimétrica y de análisis térmico diferencial en atmósfera de aire. En la curva DTG se observan tres picos endotérmicos principales relacionados con saltos de pérdida de masa no bien definidos en la curva TG, todos ellos del orden de 5% . Entre 40 y 200°C se observa un pico a 77°C acompañado de una pérdida de masa de $\approx 5\%$, que puede atribuirse a la deshidratación de los hidróxidos (en una o dos etapas). Entre 200°C y 600°C se observa un pico endotérmico a 333°C acompañado de una pérdida de masa de $\approx 5,2\%$, vinculado con otra etapa de deshidratación. Entre 600°C y 800°C se observa un pico muy ancho a 654°C , acompañado de una pérdida de masa de $\approx 5,6\%$. Este proceso de pérdida de peso va acompañado por la formación de la fase hexagonal. En todo el proceso la pérdida de masa total fue de $\approx 16\%$.

La Fig. 15 muestra las curvas TG y DTG junto con la DTA obtenidas en otras condiciones experimentales (mayor velocidad de calentamiento, mayor cantidad de masa del mismo precursor); se usó otro equipo para esta medición (ver Parte experimental). Se observan sólo dos picos endotérmicos, uno muy amplio centrado en $\approx 85^\circ\text{C}$, y otro pequeño, alrededor de 330°C , y se detecta un pico exotérmico, ancho, con un máximo en 730°C , que corresponde a la formación de la hexaferrita de bario observada cristalográfica y magnéticamente. La sensibilidad de la segunda determinación (Fig. 15), no nos permite apreciar la pequeña pérdida de masa centrada en 333°C aproximadamente (Fig. 14).

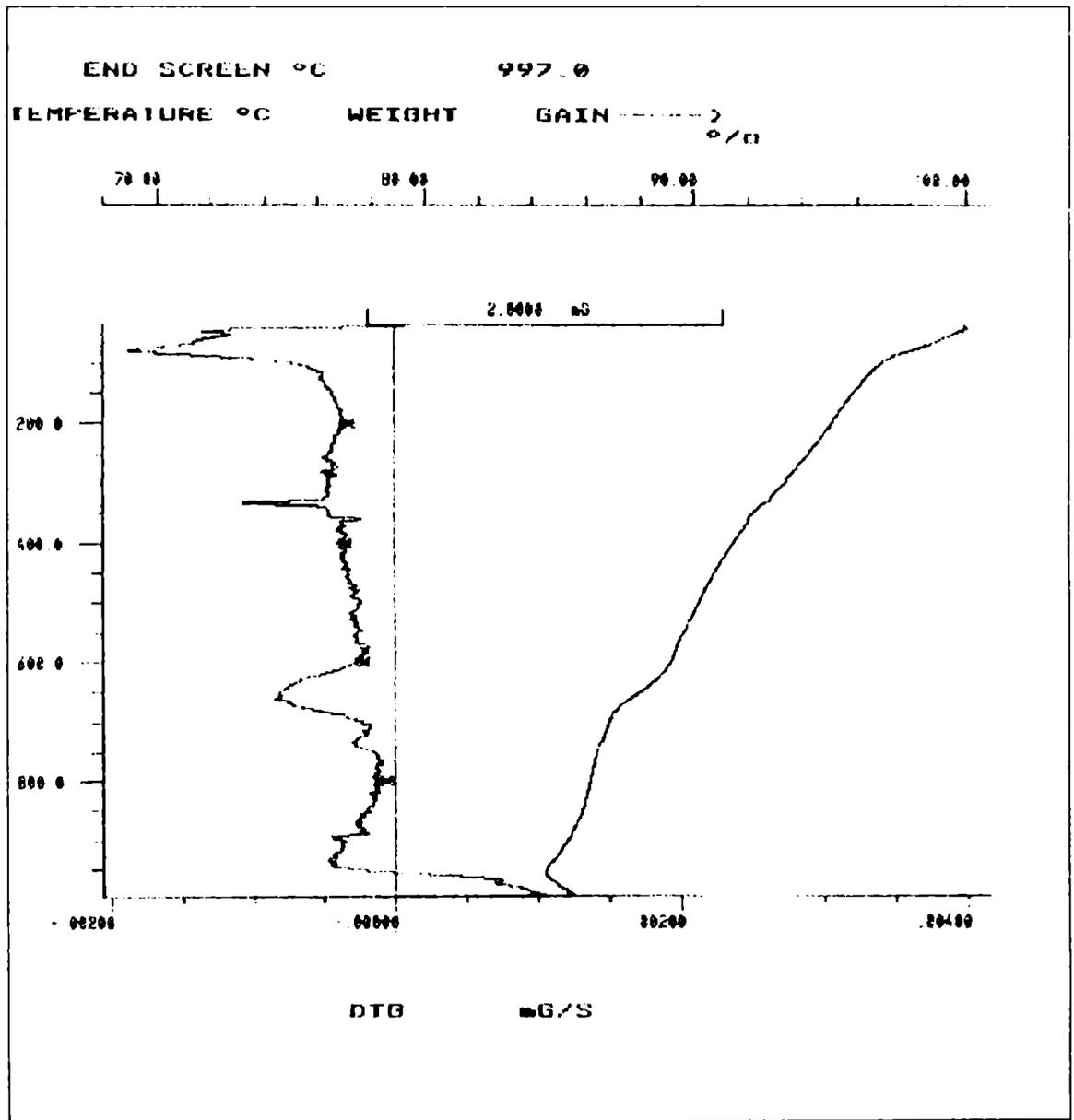


Fig. 14 *Perfiles termogravimétricos (TG, a la derecha) y de análisis térmico diferencial (DTG, a la izquierda). Velocidad de calentamiento 10°C/min; masa de la muestra 15,206 mg; atmósfera de aire.*

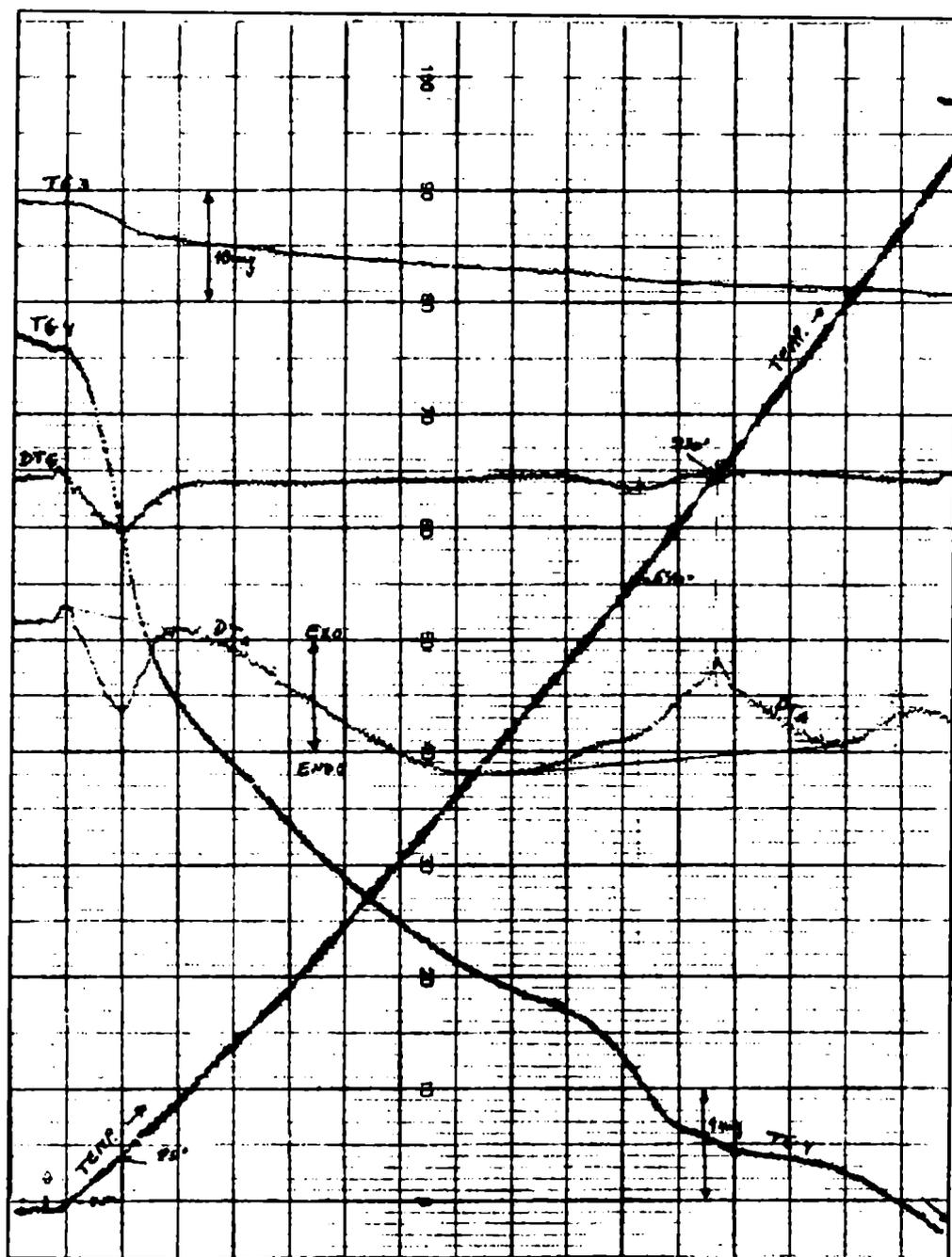
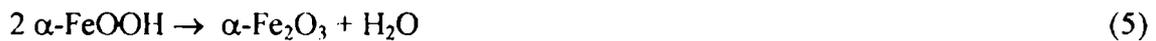


Fig. 15 Perfiles termogravimétricos (TG en dos escalas diferentes), termogravimétrico diferencial (DTG) y de análisis térmico diferencial (DTA). La línea roja es el perfil de temperaturas ($^{\circ}\text{C}$). Velocidad de calentamiento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; atmósfera de aire.

La ecuación de deshidratación de la goetita



conduce a una pérdida de masa $\Delta m \approx 10\%$. La ecuación de deshidratación de la ferrihidrita



conduce a una pérdida de masa $\Delta m \approx 16,8 \%$.

La deshidratación de una mezcla estequiométrica de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-FeOOH}$ conduce a una pérdida de masa del 11,4%; y la deshidratación de una mezcla estequiométrica de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ conduce a una pérdida de masa del 17,1%.

Nuestros resultados experimentales (16%) confirman que el precursor es esencialmente ferrihidrita, que puede haberse deshidratado parcialmente por el lavado con alcohol etílico y éter; el sólido puede también contener una fracción menor de goetita. Se recordará que los difractogramas de rayos X y los espectros Mössbauer indican la presencia de ferrihidrita sin descartar pequeñas partículas de goetita (Figs 7 y 8).

II-6.3 Caracterización de la muestra calcinada a 800°C

Esta Sección ilustra las excelentes características de la hexaferrita de bario obtenida por calcinación a 800°C durante 6 horas.

La muestra calcinada a 800°C (perteneciente a otro lote de preparación) según el esquema de tratamiento térmico indicado en II-5.4.2 consiste en partículas pequeñas, con forma de plateletas como lo muestra la microfotografía de la Fig. 16.



Fig. 16 *Microfotografía de partículas de hexaferrita de bario obtenida a 800°C.*

Las microfotografías muestra partículas de tamaño $< 0,4 \mu\text{m}$, moderadamente aglutinadas en cúmulos. La forma de plateletas se define mejor al aumentar el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico. Como se dijo, la forma de plateletas es ideal para el registro perpendicular de información. Las dimensiones son las adecuadas para la obtención de partículas monodominio.

El difractograma de los polvos calcinados a 800°C corresponde al de una muestra monofásica bien cristalizada, sin orientación particular. En la Fig. 17 se han indexado los principales picos.

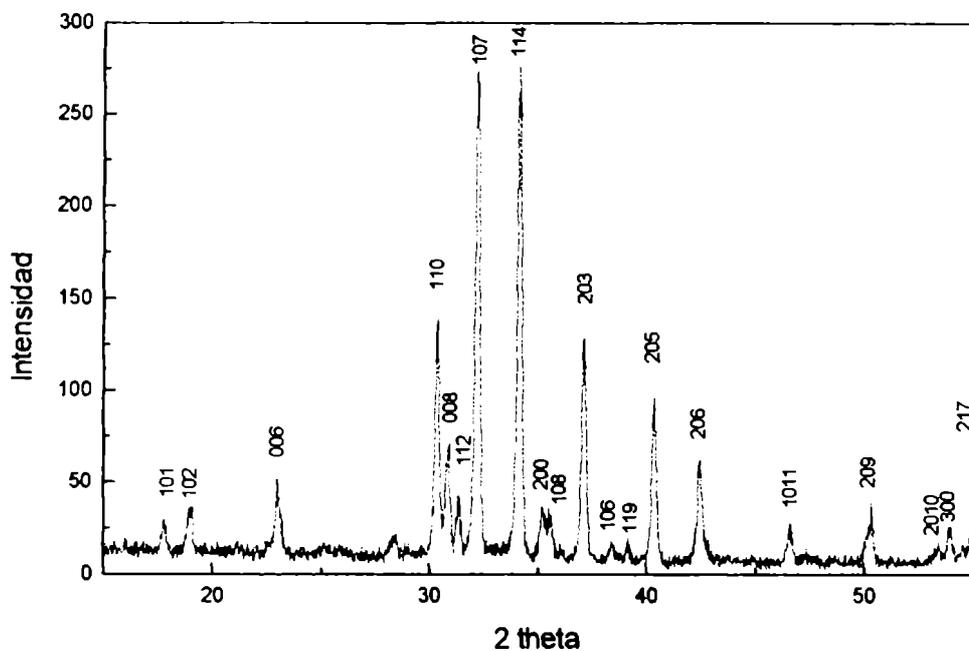


Fig. 17 Difractograma de la hexaferrita de bario calcinada a 800°C. En la figura se indican las líneas correspondientes a la ficha 27-1029 (JCPDS), $BaFe_{12}O_{19}$.

La excelente cristalinidad de la muestra tratada a 800°C, además de comprobarse por el difractograma, fue corroborada por el análisis de espectroscopía Mössbauer. La Fig. 18 muestra los sextupletes característicos correspondientes a los cinco sitios cristalográficos para el hierro de la hexaferrita de bario. En esta figura podemos comprobar lo comentado en II-6.2 con respecto a la superposición de las señales de los sitios 2a, 4f₁ y 4f₂. Para poder identificar con precisión las contribuciones de cada uno de los sitios cristalográficos, es conveniente resolver los espectros Mössbauer bajo un campo magnético externo con el fin de anular la contribución de

algunos sitios e intensificar las señales de otros. Esto no se pudo implementar con los equipos a nuestra disposición.

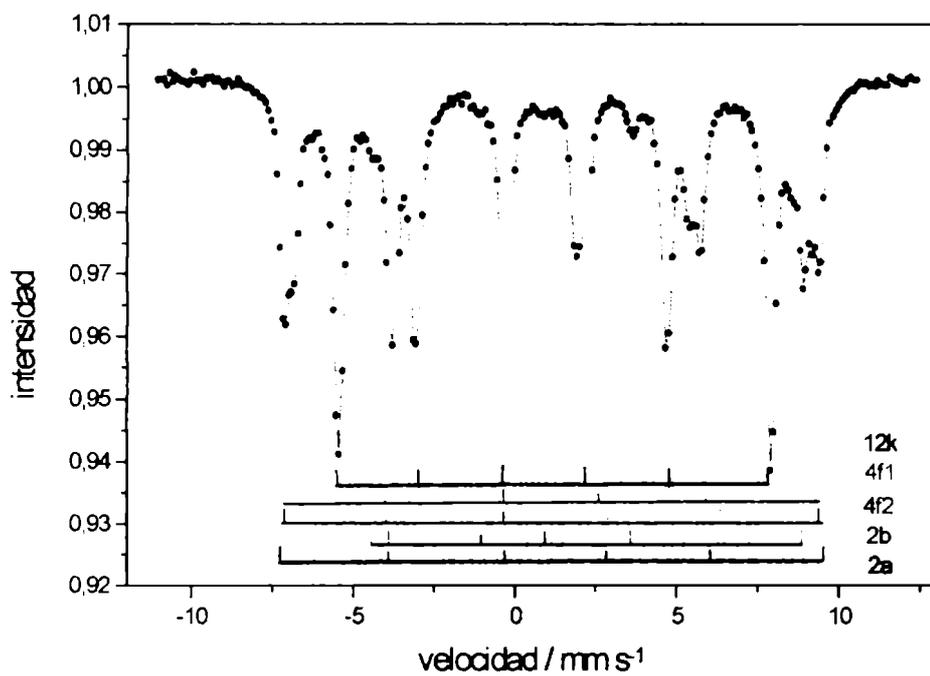


Fig. 18 Espectro Mössbauer de una muestra de hexaferrita de bario calcinada a 800°C durante 6 horas. Se indican los puntos experimentales y se asignan los sextupletes de cada sitio. Nótese la superposición de señales de los sitios 2a, 4f₁ y 4f₂.

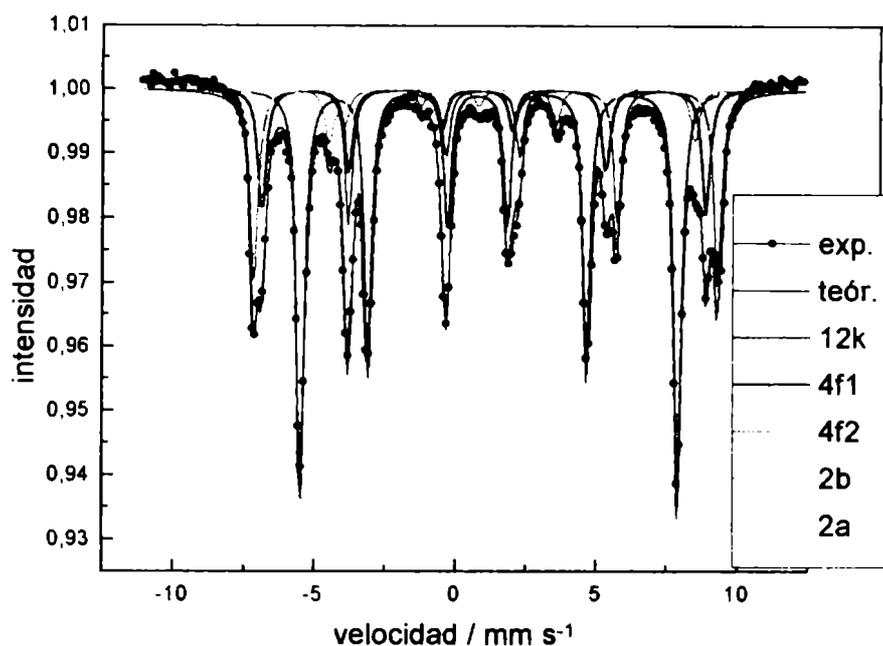


Fig. 19 Ajuste del espectro Mössbauer de la Fig.18 con los parámetros indicados en la Tabla 6.

La Tabla 6 muestra los parámetros Mössbauer obtenidos a través del ajuste de los subspectros; se indican también las áreas relativas de cada sitio, y el porcentaje de ocupación en cada uno.

Tabla 6

Parámetro	12k	4f ₁	4f ₂	2a	2b
$(H_{hf} \pm 0,5) / T$	41,6	50,0	51,1	48,9	40,3
$(I.S. \pm 0,02) / \text{mm s}^{-1}$	0,36	0,25	0,37	0,25	0,28
$(QS \pm 0,02) / \text{mm s}^{-1}$	0,42	0,23	0,10	0,20	2,19
n ^o iones Fe(III) / sitio	5,8	2,8	1,9	0,7	0,8

Parámetros Mössbauer usados para el ajuste de la Fig. 19.

Los valores de intensidades relativas de los subspectros del hierro indican que la población de cada uno de los sitios cristalográficos es adecuada para un material de buenas propiedades magnéticas [58, 59]. Las propiedades magnéticas de las muestras tratada a 800°C fueron caracterizadas a través de la curva de histéresis magnética. Los resultados se presentan en el Capítulo III.

II-7 Discusión y Conclusiones

El ferrato(VI) de bario es un compuesto bien conocido; podemos encontrar en la literatura métodos de obtención de BaFeO_4 a partir de soluciones acuosas, con un buen rendimiento (81,3 %) y con un alto grado de pureza [49]. De este compuesto, se han estudiado las susceptibilidades magnéticas y otras características [60], que por supuesto no son las del óxido mixto que nos interesa sintetizar. Las condiciones experimentales empleadas durante esta síntesis no conducen a la precipitación del ferrato de bario (BaFeO_4), ya que las relaciones Ba/Fe utilizadas se mantuvieron muy bajas. La ausencia de este compuesto fue confirmada por difracción de rayos X del precursor y de las muestras tratadas térmicamente.

También pudimos descartar la participación del peróxido de bario, $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ya que los diagramas de DRX mostraron que el bario precipitaba como el hidróxido monohidrato.

Se encuentran en la literatura algunos trabajos que describen la preparación de la hexaferrita de bario, a través de la precipitación oxidativa de óxidos férricos utilizando sales ferrosas [61] en presencia de sales de bario. Matijevic ilustra las condiciones experimentales que conducen a la formación de partículas coloidales de hexaferrita de bario, a partir de soluciones de FeCl_2 y de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{KOH} \approx 0,2\text{M}$. Las muestras por él obtenidas fueron caracterizadas magnéticamente informándose valores bajos de coercitividad (60-100 Oe) en muestras sometidas a 200°C- 400°C. Más

importante aun, este método de síntesis no pudo ser confirmado por otros investigadores en trabajos posteriores [62]. La precipitación oxidativa conduce a fases con estructuras de espinela, y es poco razonable esperar que el Ba^{2+} pueda incorporarse en esas condiciones, y que se genere la estructura característica de la hexaferrita.

En efecto, está ampliamente documentado en la literatura que la oxidación de iones ferroso en medios alcalinos conduce a la nucleación de sólidos que son óxidos mixtos de Fe(III) y Fe(II). En condiciones adecuadas, se forma magnetita, Fe_3O_4 , o ferritas espinelas como $NiFe_2O_4$ ó $CoFe_2O_4$. En estos casos la química de coordinación de los iones di- y trivalentes dan origen a espinelas inversas. Si se intenta oxidar el Fe(II) en presencia de Ba^{2+} , como vía de síntesis de ferritas hexagonales, los iones Fe(II) en exceso presentes en las primeras etapas de oxidación conducirán a la nucleación de fases cúbicas (espinelas), con exclusión de los iones Ba^{2+} . Un precursor generado en estas condiciones no será adecuado para dar origen a la hexaferrita de bario; aun cuando se coprecipite el bario, por ejemplo como carbonato, las fases cúbicas cristalizarán ya durante el envejecimiento en solución y dificultarán posibles evoluciones futuras a fases hexagonales [62].

El mecanismo de formación de la hexaferrita de bario en fase sólida a partir de mezclas de variada estequiometría de $BaCO_3$ y $\alpha-Fe_2O_3$ fue estudiado y propuesto por algunos investigadores utilizando distintas técnicas de caracterización como difracción de rayos X, Mössbauer, etc. [38, 63]. El estudio de las fases que aparecen al variar la temperatura y el tiempo durante diferentes tratamientos térmicos sugieren que en los sólidos obtenidos a temperaturas menores que $850^\circ C$ la hexaferrita está impurificada con $\alpha-Fe_2O_3$; a cualquier temperatura, cuando los tiempos de tratamiento son inferiores a 60 minutos, se observa la presencia de magnetita. La aparición de la monoferrita ($BaFe_2O_4$) como fase intermedia tiene importancia durante calentamientos prolongados (> 60 minutos) a altas temperaturas (> $1100^\circ C$). En nuestro caso, la monoferrita se forma a bajas temperaturas. No se conoce en detalle cómo se produce la transformación de la red cristalográfica del componente estructurador $\alpha-Fe_2O_3$ en la red con bloques

hexagonales y cúbicos típicos de la hexaferrita. Se piensa que la introducción de capas suplementarias de bario y de oxígeno, provoca la deformación de la red hexagonal. Por ello es válido suponer que la formación de BaFe_2O_4 se produce como resultado de la difusión de iones Ba^{2+} y O^{2-} en la red de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dando lugar a su compresión a lo largo de (111) a través de una reacción en fase sólida.

Es interesante comparar con nuestros resultados. La Fig. 11 demuestra que la monoferrita se forma a partir de nuestros precursores por tratamientos a temperaturas bajas ($\sim 620^\circ\text{C}$). En efecto, para evitar su formación no conviene trabajar a temperaturas tan bajas, sino llegar rápidamente a temperaturas algo más altas. Evidentemente, la interdifusión se ve favorecida por la composición y estructura del precursor. A las temperaturas a las cuales se detecta la formación de la monoferrita, probablemente el hidróxido de bario ya se deshidrató y el precursor contiene micropartículas de BaO entremezcladas con un óxido férrico. En contraste, en las reacciones de fase sólida es necesario descarbonatar al BaCO_3 , y además la mezcla es más grosera; ambos factores hacen que la monoferrita se forme a temperaturas mucho más altas.

En la hexaferrita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ los iones O^{2-} forman estructuras compactas de dos tipos: hexagonal y cúbica. El bloque cúbico-S prácticamente repite la estructura de espinela por la forma en que se localizan los iones metálicos entre las capas de oxígeno. La diferencia entre las estructuras de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ y de BaFe_2O_4 consiste en la presencia del bloque hexagonal-R en la red de la hexaferrita, que comprende tres capas de oxígeno, en una de las cuales las posiciones del oxígeno están parcialmente ocupadas por iones Ba^{2+} . Es posible la reconstrucción de la estructura hexagonal a partir de la monoferrita. El grado de reconstrucción queda determinado por la temperatura de síntesis y la presión parcial de oxígeno. Con una buena difusión de los iones Ba^{2+} y una presión parcial de oxígeno relativamente elevada es posible la formación del bloque hexagonal-R sin que surja el espacio de la fase BaFe_2O_4 . En las reacciones en fase sólida la interdifusión iónica conduce a la formación de otras fases intermedias de óxidos de variadas estequiometrías.

Según los resultados de investigaciones realizadas por Shipko y col. [63], los sólidos obtenidos a partir de mezclas de relaciones $\text{BaO-6Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{BaO-5,8Fe}_2\text{O}_3$ contienen 10 % y 5 % de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sin reaccionar, respectivamente. Aparentemente, es conveniente un cierto exceso de bario para lograr la transformación total de la hematita. Lógicamente, el producto final en este caso debe contener una o más fases ricas en bario como impureza; la fase más usual es la monoferrita. Se ha sugerido que en el curso de la reacción en mezclas $\text{BaO-6Fe}_2\text{O}_3$; $\text{BaO-5,33Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{BaO-4,66Fe}_2\text{O}_3$, se forman diversas fases que, en el proceso de enfriamiento se transforman en hexaferrita con liberación de bloques propios de la red BaFe_2O_4 y otras fases enriquecidas con iones Ba^{2+} . Las mejores propiedades magnéticas se obtuvieron partiendo de relaciones $\text{BaO-5,33Fe}_2\text{O}_3$.

El precursor obtenido a través de nuestro método de síntesis es una mezcla íntima de ferrihidrita con algo de goetita y de hidróxido de bario monohidrato; las pérdidas de peso obtenidas a partir de la termogravimetría nos sugiere que puede haber una mezcla de ambos. Se sabe que la ferrihidrita, $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es el precipitado inicial que resulta de la rápida hidrólisis de las soluciones de Fe(III) [64]. Su cristalinidad es mucho menor que cualquier otro óxido de hierro, según muestran los difractogramas y el espectro infrarrojo. El óxido recién precipitado es de color marrón rojizo, muy oscuro y resulta prácticamente amorfo. Es interesante resaltar sin embargo que ya el precursor es atraído por un imán. Esta característica fue útil como indicador empírico temprano sobre la calidad de las propiedades magnéticas del producto final. Este material está estructuralmente relacionado con otros óxidos de hierro hexagonales, y se transforma en goetita o hematita durante el envejecimiento, aún a temperatura ambiente. Recién precipitado tiene gran área superficial, que favorece la adsorción de iones, lo que obliga a un cuidadoso lavado para removerlos. La semejanza estructural de estos oxohidróxidos de hierro (III) con la hexaferrita de bario, favorece la formación de esta fase durante el tratamiento térmico. El precursor provee las capas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y de BaO presentes en la hexaferrita de bario.

Nuestro método representa una mejora con respecto al método de Ross [42], quien coprecipita Fe(III) y Ba(II) en medio alcalino. El uso de soluciones de Fe(VI) incrementa la solubilidad de este elemento en varios órdenes de magnitud, y la precipitación tiene lugar a medida que el Fe(VI) va descomponiéndose con generación de Fe(III) y O₂. Es pues una precipitación reductiva que juega con las variaciones de solubilidad de los óxidos de los metales de transición cuando cambia el estado de oxidación. Se puede así compensar la gran diferencia de solubilidades de α -Fe₂O₃ y de BaO y, a diferencia del método de precipitación oxidativa, evita la presencia de iones Fe(II) en la solución, que conducen a fases tipo espinela como la magnetita.

Nuestro método de síntesis tiene todas las ventajas de los métodos de coprecipitación: íntima mezcla de los componentes, homogeneidad de la composición y del tamaño de las partículas obtenidas, y buenas propiedades magnéticas. La elección de la relación Ba:Fe de 1:11 está de acuerdo con un cúmulo de observaciones experimentales. Por ejemplo se ha comprobado [65] que un pequeño exceso de Ba es necesario durante la síntesis porque permite obtener una buena población de los sitios cristalográficos [66], especialmente el 12k, acelera la formación de la fase hexagonal a menores temperaturas, impide la segregación de Fe₂O₃ durante la síntesis y corrige las pérdidas por la mayor solubilidad del hidróxido de bario. En las condiciones de síntesis no se observaron fases intermedias en tratamientos térmicos de 2- 4 horas, aunque en algunas preparaciones se encontró monoferrita de bario, cuando la temperatura de calcinación era menor que 700°C y el tiempo de calentamiento superior a 5 horas. La presencia de monoferrita es el precio que debe pagarse para evitar la presencia de α -Fe₂O₃ como impureza. A diferencia de ésta, la monoferrita se remueve fácilmente mediante el lavado con ácido del producto calcinado (ver Capítulo IV).

El rendimiento del procedimiento, expresado como porciento del valor teórico a partir del nitrato férrico empleado es del orden del 65%. La pérdida principal está asociada a la etapa de oxidación y al material removido en la filtración de la solución de ferrato. Con respecto al ferrato, el rendimiento es del ~ 90%; como se ve es un valor

excelente. Creemos que hubiéramos podido optimizar el rendimiento de la oxidación, pero consideramos innecesario dedicar tiempo a este problema, ya que en un eventual pasaje a escala preparativa mayor, probablemente la mejor solución sea un reactor de flujo, que permita oxidar más cuantitativamente el reactivo original.

Las partículas de precursor obtenidas por nuestro método de coprecipitación son de tamaño homogéneo, como puede observarse en la Fig. 7, y de un diámetro $< 0.1 \mu\text{m}$., lo que explica el comportamiento superparamagnético determinado por Mössbauer (Figs 6 b y c).

El espectro IR del precursor da información de las señales características del hidróxido de Fe(III) amorfo (Fig. 10a); la banda de estiramiento de OH aparece a 3420 cm^{-1} , y en la región de $1000-400 \text{ cm}^{-1}$ están las bandas correspondientes a la vibración Fe-O [55]. El análisis termogravimétrico nos informa del contenido de agua del precursor (cerca del 16 %). Los estudios termogravimétricos indican que los procesos involucrados en el tratamiento térmico, consisten en la deshidratación del precursor en tres etapas, la última acompañada por la formación de la hexaferrita (a temperaturas cercanas a 640°C , con un máximo a 730°C).

En realidad, a partir de temperaturas tan bajas como 570°C , la hexaferrita comienza a cristalizar y a 670°C podemos considerar que está completamente formada. El tratamiento térmico posterior contribuye a una mejor distribución en la población de los sitios cristalográficos. Esta distribución es la responsable de las propiedades magnéticas del producto final.

Una pregunta importante se refiere a la microestructura de las partículas obtenidas. Usando nuestros resultados de DRX y de MEB, es posible describir en algún detalle la estructura de las partículas, y su evolución térmica. Como esta estructura está íntimamente ligada con las propiedades magnéticas macroscópicas, pospondremos este tema hasta el próximo Capítulo.

Es importante destacar que la ausencia de carbonato como precursor, permite la evolución térmica a menores temperaturas que las de síntesis por el método de Ross

[42]. En nuestros precursores, Por IR se observan sólo vestigios, provenientes del CO₂ del aire.

El método desarrollado es potencialmente valioso para la preparación de ferritas hexagonales sustituidas.

Capítulo III

Propiedades magnéticas

III-1 Introducción

En muchos de los procesos de formación de partículas en medios acuosos los cristalitos de la fase final obtenida no toman su forma por crecimiento cristalino, sino por agregación de las partículas primarias formadas.

El método de síntesis de este trabajo (Capítulo II) tiene las características de este proceso; la descomposición del ferrato (VI) para dar Fe(III) en un medio fuertemente alcalino (10N), conduce a la inmediata precipitación del hidróxido de hierro (III), en forma de un sólido amorfo y/o de aglomerados de pequeños cristalitos. Este precursor se transforma en la hexaferrita de bario por tratamientos térmicos a moderada temperatura y en el curso de dicho tratamiento los cristales formados son también muy pequeños. Durante el tratamiento los cristalitos aumentan poco su tamaño y permanecen aglomerados en partículas.

El objeto del presente Capítulo es el estudio y análisis de las propiedades magnéticas de las partículas obtenidas. Como se vio, los materiales están caracterizados por propiedades magnéticas intrínsecas (como M_s) y extrínsecas. Estas últimas, muy notablemente la magnetización remanente M_r y la coercitividad H_c , son sensibles a la microestructura del sólido: en principio, pueden verse influida tanto por el tamaño y forma de los cristalitos, como por el tamaño y forma de las partículas. Muy especialmente, el fenómeno de anisotropía magnetocristalina, que define las barreras para la reorientación de espines en función del campo aplicado, es altamente sensible a las características de las partículas y/o de los cristalitos.

El presente Capítulo busca demostrar que la microestructura de las partículas obtenidas por nuestro método conduce a propiedades magnéticas buenas. Para ello, se

describen los resultados de las mediciones de tamaño de cristalito y tamaño de partícula, y se demuestra que los resultados están de acuerdo con lo esperado para un método de síntesis suave. A continuación, se describen los resultados de las mediciones magnéticas de las muestras en diversas condiciones.

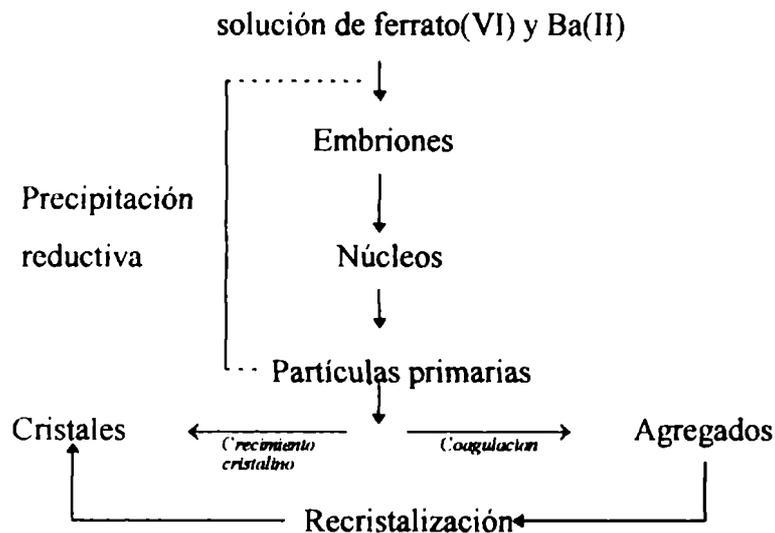
La interpretación de los resultados requiere por un lado, una breve recapitulación sobre el tema de los mecanismos de cristalización y de crecimiento de partículas, y por otro, una descripción de los factores que definen la anisotropía magnetocristalina. Estos temas se tratan en las Secciones III.2 y III.3.

III-2 Mecanismos de crecimiento cristalino y de partículas

La formación de cristales involucra la nucleación y el crecimiento a partir de soluciones sobresaturadas. En el proceso denominado cristalización, la sobresaturación se consigue modificando variables físicas como la temperatura y la concentración de los reactivos. Es usual llamar precipitación al proceso en el cual la especie insoluble se produce por medio de una reacción química en la solución. En este caso se vuelve especialmente importante distinguir entre cristales y partículas; normalmente, las partículas son amorfas o policristalinas.

Las características de nuestro método de preparación del precursor: descomposición térmica de la solución de ferrato a 80°C durante una hora para dar Fe(III), rápido enfriamiento hasta temperatura ambiente seguido de la inmediata filtración (no queda en contacto con la solución madre) tiene las características de un proceso de precipitación, en el cual la sobresaturación suele ser elevada y en estas condiciones es muy común que exista aglomeración.

Una adaptación del esquema tradicionalmente muy usado de formación de partículas en solución propuesto por Matijevic y col.[67] a nuestro método de síntesis puede ser el siguiente:



En este esquema se distinguen tres etapas principales: la formación de embriones a partir de la reducción del ferrato (VI) en solución, la nucleación del sólido, y el crecimiento o agregación de las partículas primarias.

Nos interesa discutir el crecimiento por agregación. Este proceso es descrito en su forma más sencilla por la teoría de Von Smoluchowski. En las reacciones más rápidas, el crecimiento tiene lugar por difusión: las unidades de crecimiento que difunden desde la solución hacia los núcleos de crecimiento son partículas o cúmulos de 0,01 a 0,1 μm . La agregación puede ser mucho más lenta que el límite rápido, y está determinada por la estabilidad coloidal de las partículas en el solvente de trabajo. La estabilidad de las suspensiones coloidales está definida por el balance entre las fuerzas de atracción y las de repulsión entre partículas. En general encontramos dos tipos de interacciones entre las partículas: las fuerzas atractivas de dispersión de London, y las fuerzas electrostáticas que pueden ser atractivas o repulsivas, según los potenciales o cargas superficiales sea de distinto signo o no. En la homocoagulación esta fuerza es repulsiva. En el caso de partículas magnéticas además de las interacciones eléctricas aparece también la coagulación provocada por las fuerzas magnéticas.

Podemos distinguir dos tipos de agregación, la agregación al azar y la agregación orientada. La agregación al azar es típica del límite rápido, cuando las

fuerzas repulsivas son muy débiles o no existen; este tipo de agregación conduce en general a la formación de partículas esféricas o eventualmente a formas dendríticas. La agregación orientada se presenta cuando las fuerzas de repulsión electrostáticas impiden la agregación indiscriminada. Las interacciones específicas directamente relacionadas con la estructura cristalina y electrónica, por ejemplo interacciones dipolo-dipolo y las interacciones magnéticas que permiten sobrepasar la repulsión. En la agregación ordenada las partículas crecen con morfologías variadas, muchas veces con aspecto (hábito) cuasi-cristalográfico, y a veces con formas extrañas. Un ejemplo de agregación orientada se presenta en la formación de partículas de goetita por hidrólisis de soluciones de nitrato férrico estudiada por De Bruyn y col.[68]. A partir de soluciones de esta sal ($[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]_0 = 6,25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,2$, $[\text{OH}]_0/[\text{Fe}(\text{III})]_0 = 0,35$), se obtienen partículas de goetita con forma de bastón ($73 \times 20 \text{ nm}$) con un aceptable grado de monodispersión. Inicialmente se obtienen partículas primarias amorfas de $\sim 5 \text{ nm}$ de diámetro, que evolucionan a la forma de bastón durante el envejecimiento. Por microscopía electrónica de alta resolución, se determinó que los bastones de goetita están compuestos por subunidades aciculares elongadas en la dirección [001] (la goetita cristaliza en el sistema ortorrómbico), de ancho aproximadamente igual al de las partículas primarias. Se postulan dos mecanismos posibles para la formación de agujas a partir de partículas primarias. Uno de ellos contempla el crecimiento de estas agujas por incorporación de especies solubles de Fe(III) en la dirección de crecimiento preferida [001]. El otro mecanismo contempla el crecimiento de las partículas aciculares por pegado y cementado de las partículas primarias envejecidas (convertidas en goetita) en la dirección [001]. Una vez formadas las agujas, deben reagruparse para dar bastones; se postula que las partículas primarias rodean a una o más agujas cementándolas entre sí [105].

III-3 Anisotropía magnética

Las propiedades magnéticas de las partículas de hexaferrita de bario se deben al ordenamiento ferrimagnético de cada cristalito. Hemos visto en el Capítulo I que un material se magnetiza con mayor facilidad (menor energía) en algunas direcciones preferenciales de *fácil magnetización*. La barrera de energía que separa estas direcciones es la barrera de anisotropía. Se describen, a continuación, las diferentes formas de anisotropía que contribuyen al comportamiento magnético de un material [19].

III-3.1 Anisotropía magnetocristalina

La magnitud del acoplamiento espín-órbita es bajo comparado con la interacción de intercambio, pero en el caso general no es nulo. Este acoplamiento tiende a correlacionar el espín del electrón con el estado electrónico orbital. El resultado es un acoplamiento en la dirección de los espines con la estructura cristalina del sólido (red), dando origen a la *anisotropía magnetocristalina*.

Como la anisotropía magnetocristalina está determinada por la red cristalina, la expresión que se utiliza para calcular esta anisotropía, se basa en consideraciones de simetría. Para un cristal cúbico hay tres direcciones equivalentes y la energía magnetocristalina por unidad de volumen puede ser escrita en función de los cosenos de los ángulos que forma dicha dirección con los ejes cristalográficos ($\alpha_i = \cos\theta$):

$$E_{\text{crist.}}^{\text{cubic}} = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (1)$$

donde K_0 , K_1 y K_2 son las constantes de las energías magnéticas anisotrópicas, que dependen del material y de la temperatura.

Para cristales hexagonales, la energía magnetocristalina está determinada por el ángulo θ entre la dirección del espín y el eje c , y por el ángulo azimutal ϕ de la proyección del espín sobre el plano basal.

En los cristales anisotrópicos uniaxiales, la anisotropía en la segunda dirección es despreciable frente a la primera, y la energía magnetocristalina por unidad de volumen puede escribirse:

$$E_{\text{crist}}^{\text{hex}} = K'_0 + K'_1 \text{sen}^2\theta + K'_2 \text{sen}^4\theta + \dots \quad (2)$$

Existe entonces un valor de θ que corresponde a la dirección de *fácil magnetización*. Los valores de K'_1 y de K'_2 definen esta dirección y los valores de las barreras de energías anisotrópicas.

III-3.2 Anisotropía de forma

El origen de la anisotropía de forma es la *energía magnetostática*. En partículas ferro- o ferrimagnéticas, aparecen polos magnéticos de sentido contrario, en los lados opuestos de las direcciones de espín. Las líneas de campo magnético que conecta estos polos, crea un campo demagnetizante dentro del sistema, y esto da origen a la energía magnetostática. Cuando el sistema de espín rota, los dos polos se desplazan sobre la superficie del sistema. Por lo tanto, la forma del sistema determina el valor de la energía magnetostática como una función de la orientación de la dirección del espín. La anisotropía magnética que se produce se llama *anisotropía de forma*.

En el caso de partículas elipsoidales, con un eje semimayor c , y un eje semimenor a , la dependencia angular de la energía magnetostática por unidad de volumen está dada por:

$$E_{\text{forma}}^{\text{elipsoide}} = \frac{1}{2} I_s^2 (N_a - N_c) \text{sen}^2\theta \quad (3)$$

donde \mathbf{I}_s es la magnetización, N_a y N_c son los coeficientes desmagnetizantes a lo largo de los ejes c y a , respectivamente, y θ es el ángulo entre la dirección de espín y el eje c . En general, (para $c > a$) el eje mayor es la dirección de fácil magnetización.

Cuando el elipsoide se aproxima a una esfera, $N_a - N_c$ se aproxima a cero, y cuando el elipsoide se aproxima a un cilindro ($c \gg a$), $N_a - N_c$ se aproxima al valor de 2π . Aun para relaciones pequeñas de (c/a) , la diferencia $N_a - N_c$ se vuelve significativa. Por ejemplo para $(c/a) = 2$, resulta $(N_a - N_c) = 3,01$, y cuando $(c/a) = 5$, $(N_a - N_c) = 5,23$.

III-3.3 Anisotropía de tensión

La *magnetostricción* es la variación de longitud en una dada dirección, que experimenta una muestra cuando está magnetizada en esa dirección. Los cambios dimensionales producen tensiones, que se acoplan con las fuerzas magnéticas. Como las tensiones suelen ser fuertemente anisotrópicas, se genera la *anisotropía de tensión*.

En realidad la magnetostricción es otra consecuencia del acoplamiento espín-órbita. Las constantes de magnetostricción, λ_{hkl} , se definen para diferentes direcciones del cristal. Para un cristal cúbico, con $\lambda_{100} \approx \lambda_{111} = \lambda$, la energía magnetoelástica por unidad de volumen puede escribirse:

$$E_{\text{elástica}}^{\text{isotrópica}} = -\frac{3}{2} \lambda \sigma \cos^2\theta \quad (4)$$

donde σ es la tensión (fuerza por unidad de área) y θ es el ángulo entre la dirección del esfuerzo y la del espín. Si λ es positiva, (hierro metálico), la dirección de fácil magnetización estará a lo largo de la dirección de tensión (σ positivo), o perpendicular a la dirección de compresión (σ negativo). El caso inverso ocurre cuando λ es negativo (níquel metálico).

III-3.4 Anisotropía de interacción

En un sólido ferromagnético o ferrimagnético, el momento magnético macroscópico I del sistema puede ser muy alto. En el caso de dos sistemas próximos entre sí, los momentos magnéticos netos (m) de ambos interactúan. Esta interacción origina una energía anisotrópica adicional, la *anisotropía de interacción*; la dirección fácil está determinada por la posición relativa de los dos sistemas acoplados.

Como un modelo simplificado de anisotropía de interacción, podemos imaginar dos sistemas magnéticos esféricos con una distancia de separación entre sus centros r . Consideremos que el momento magnético neto m de la primera esfera, forma un ángulo θ con el vector r , que une los centros de las dos esferas. El acoplamiento magnetostático entre ambas esferas tiende a alinear el momento magnético neto de la segunda esfera en un ángulo aproximadamente igual a $-\theta$, respecto de r . La interacción resultante hace depender de θ a la energía magnetostática.

$$E_{\text{interacción}} = - (m^2/r^3)(1 + \cos^2\theta) \quad (5)$$

Para un conjunto de partículas magnéticas, la energía total de interacción está dada por:

$$E_{\text{interacción}} = \sum_{i>j} \left[\frac{m_i m_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(m_i r_{ij})(m_j r_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (6)$$

donde r_{ij} es el vector que une las dos partículas de momentos dipolares m_i y m_j ; la energía dependerá del arreglo geométrico de las partículas.

III-3.5 Anisotropía de intercambio

Como la de interacción, la *anisotropía de intercambio* se produce por efecto del acoplamiento entre dos sistemas magnéticos. Mientras que la anisotropía de interacción se debe a la interacción de dipolos magnéticos, la *anisotropía de intercambio* se debe a la interacción de intercambio en la interfase de dos dipolos. La interacción de intercambio es de corto alcance; los sistemas deben estar en contacto para que este tipo de anisotropía sea posible. Si dos sistemas magnéticos están en contacto, pero tienen distintos valores de anisotropía magnética, la interacción de intercambio introduce una anisotropía unidireccional en el más débil. Esto ocurre porque la interacción de intercambio entre dos sistemas, tiende a acoplar los espines del primer sistema con los del segundo. La energía de anisotropía del primer sistema, está dada por:

$$E_{\text{intercambio}} = -K_{\text{intercambio}} \cos \theta \quad (7)$$

donde $K_{\text{intercambio}}$ es la constante de anisotropía por unidad de volumen del primer sistema, y θ es el ángulo entre la dirección del espín y la de fácil magnetización.

Debido a la naturaleza interfacial de este tipo de anisotropía, la estructura atómica de la superficie tiene una importancia crítica en el acoplamiento.

III-3.6 Anisotropía de superficie

Este tipo de anisotropía se origina porque un átomo de la superficie tiene menor simetría que en el seno del sólido. El valor relativo de este tipo de anisotropía, frente a la magnetocrystalina o de forma, adquiere importancia a medida que el tamaño de la partícula disminuye, y la relación superficie/volumen aumenta. Estos efectos superficiales son esperables en partículas de tamaño de aproximadamente 10 nm [69].

La teoría fenomenológica de la *anisotropía de superficie*, donde la energía magnética del sistema puede describirse como una suma de interacciones de a pares, fue propuesta por Néel [69]. Esta interacción entre dos átomos es función de la distancia r entre ellos, y el ángulo θ que forma el momento magnético m con el vector que une los dos átomos. Esta energía de interacción $E(r,\theta)$ se expande en series de polinomios de Legendre. A través de este tipo de tratamiento, Néel considera dos contribuciones: la interacción dipolo-dipolo magnetostática y otro término de corto alcance donde intervienen los vecinos próximos. Estas contribuciones no se anulan por efectos compensatorios.

La *anisotropía de superficie* es sensible a la presencia de especies adsorbidas en la superficie.

III-3.7 Anisotropía magnética inducida

Los procesos de difusión en sólidos son muy lentos a temperatura ambiente, pero los tratamientos térmicos aceleran estos procesos. El tratamiento térmico incrementa la velocidad de difusión en estado sólido; si el mismo se realiza en presencia de un campo magnético externo, éste define la configuración atómica de menor energía. En consecuencia, aparece un tipo de anisotropía conocida como *magnética inducida*.

III-3.8 Magnitudes de la energía relacionada con las diversas formas de anisotropía

La anisotropía de un determinado material tiene contribuciones de los diversos tipos de anisotropía en diferente proporción. Las magnitudes relativas de las diferentes anisotropías pueden variar con el tamaño y la forma de las partículas. En la Tabla 1 se indican algunos valores de energía anisotrópica [70]. Para interpretar mejor la Tabla 1

debemos hacer algunas aclaraciones. Los valores de *anisotropía magnetocristalina* indicadas en los cuadros cúbico y hexagonal corresponden a K_1 y K'_1 respectivamente.

Para la *anisotropía de forma* la expresión $\frac{1}{2} I_s^2 (N_a - N_c)$ determina la magnitud de la anisotropía y la Tabla 1 presenta esta magnitud para distintas relaciones (c/a). Para los cálculos se utilizó el valor de magnetización por unidad de volumen del Fe metálico de $2,17 \text{ Wb m}^{-2}$ (1724 G). La magnitud de la *anisotropía de tensión* está determinada por $\frac{3}{2} \lambda \sigma$. Los cálculos se realizaron empleando para λ el valor de 2×10^{-5} que es común en varios materiales. La energía por unidad de volumen para la barrera de la *anisotropía de interacción* es $(m^2/r^3)/(2V)$, donde V es el volumen de una partícula esférica. Como $m = I_s V$, la energía de la barrera por unidad de volumen es $I_s^2 V / 2r^3$; si las esferas se tocan, $r = 2r_p$, donde r_p es el radio de cada esfera. La *anisotropía de superficie* se calculó para una película de espesor l tal que la relación superficie/volumen $\sim 2/l$; se usó para los cálculos el valor de la constante de anisotropía por unidad de volumen $2 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}/l$, donde l se expresa en m [70].

Tabla 1

	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6 (J m^{-3})											
Fe						cúbica										
Ni																
CoO-Fe ₂ O ₃																
BaO.6Fe ₂ O ₃						hexagonal										
YCo ₅											de forma					
<i>c a</i> 1,1																
<i>c a</i> 2,0																
<i>c a</i> 10,0						tensión										
$7 \times 10^7 \text{ N m}^{-2}$																
$7 \times 10^6 \text{ N m}^{-2}$																
$3 \times 10^9 \text{ N m}^{-2}$																
<i>r</i> $2r_p$						interacción										
<i>r</i> $4r_p$											intercambio					
Co-CoO																
<i>l</i> 3 nm											superficie					
<i>l</i> 6 nm																
<i>l</i> 12 nm																
<i>d</i> 10 nm											inducida por tensión					
60 Ni-40 Fe											inducida por					
50 Ni-50 Fe											tratamiento térmico con					
(estirada)																campo magnético

Valores estimativos de las constantes de anisotropía magnética [70].

III-3.9 Origen de la anisotropía magnetocristalina en la hexaferrita de bario

La estructura cristalina de la hexaferrita de bario fue descrita en el Capítulo II; ahora describiremos su estructura magnética.

La Fig. 1 muestra la sección transversal de la estructura **M** de la hexaferrita; [71] el eje *c* se ubica verticalmente en el plano del dibujo. Cuatro de cada cinco capas de la celda elemental contienen cuatro iones óxido; en la quinta hay tres átomos de oxígeno y uno de bario. La estructura puede construirse con bloques espinela formado por dos capas de oxígeno a los que llamaremos **S** y **S***, que se conectan con el bloque **R** (ver detalle de dibujo) que contiene el átomo de bario. Los bloques **R*** y **S*** se obtienen rotando los bloques **R** y **S** en un ángulo de 180° alrededor del eje *c*. La capa que contiene al bario tiene empaquetamiento hexagonal con respecto a las dos capas de oxígeno a cada lado. Las cuatro capas de oxígeno ubicadas entre aquellas que contienen bario definen un empaquetamiento cúbico. El plano basal que contiene al bario es un plano especular del bloque **R**, por lo tanto los bloques que preceden y suceden al bloque **R**, que son **S** y **S*** deben rotar 180° uno respecto del otro. Esta es la razón principal por la que la celda elemental del bloque **M** contiene 10 y no 5 capas de oxígeno. La estructura puede describirse como **RSR*S*** y la celda elemental contiene dos fórmulas mínimas, $2(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})$.

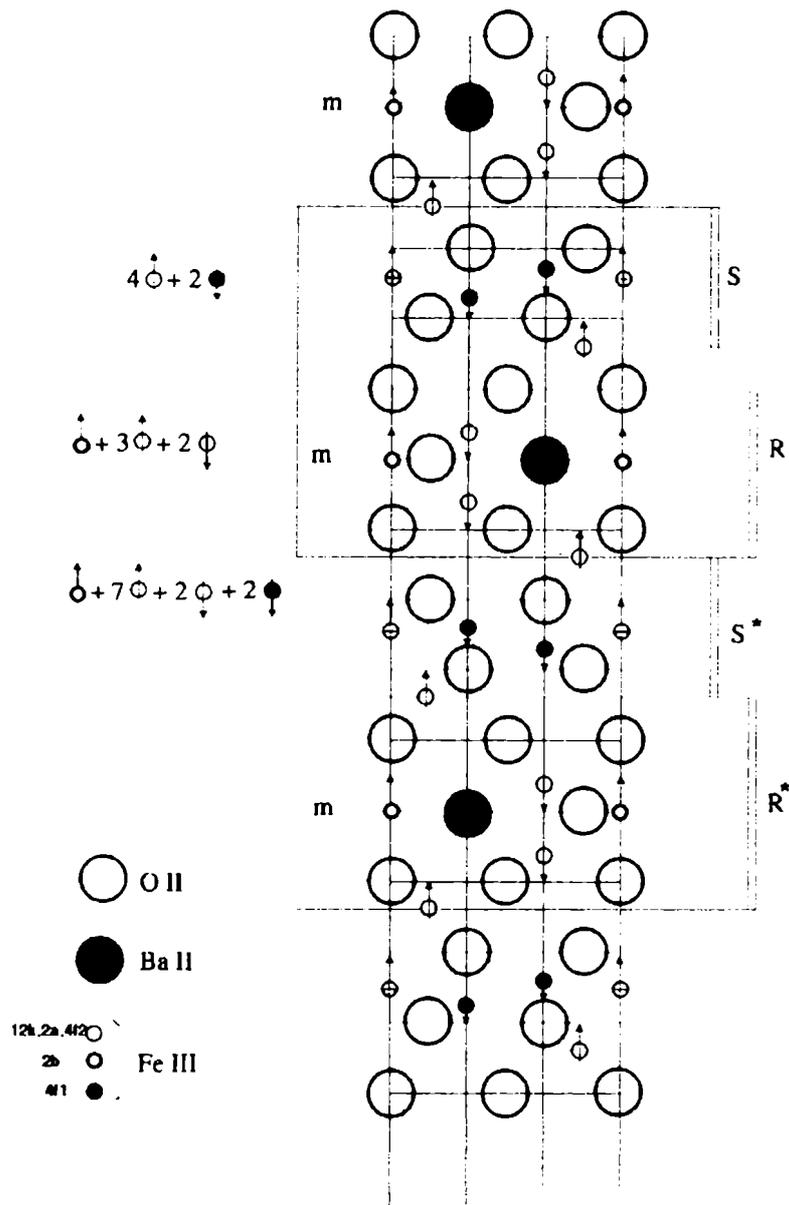


Fig. 1 Corte transversal de la estructura magnetoplumbita *M*, a lo largo del plano *ac*, con el eje *c* vertical. Las flechas indican la orientación de los espines. Las capas que contienen *Ba* son planos especulares indicados con *m*. Los iones *Fe*(III) con diferente coordinación se indican con diferentes motivos de relleno. Se indican los bloques *R* (hexagonal) y *S* (espinela). El asterisco * indica una rotación de 180° respecto del eje *c*. A la izquierda se indica el número de iones magnéticos de cada tipo; este número incluye iones que no se encuentran en el plano del papel y por lo tanto no aparecen en el dibujo.

La teoría de Néel del ferrimagnetismo [90] permitió explicar la orientación de los espines de los diferentes iones magnéticos en la red cristalina. Su hipótesis básica es la existencia de una fuerte interacción antiferromagnética de superintercambio entre iones vecinos. Como hemos visto en el Capítulo I, la magnitud de esta interacción depende del ángulo Me_I-O-Me_{II} (donde I y II son dos sitios cristalográficos diferentes), y de la distancia Me-O. A menor distancia y mayor ángulo (entre 90° - 180°) mayor es la interacción. El mecanismo de las interacciones antiferromagnéticas es el *superintercambio*, mediada por los iones óxido.

Para los iones férrico hay tres tipos de sitios intersticiales: octaédricos ($12k$, $4f_2$ y $2a$), tetraédricos ($4f_1$) y trigonal piramidal ($2b$) (ver Capítulo II). Este último sitio, que no aparece en la estructura espinela, se genera en la misma capa que ocupa el bario y puede compararse a un sitio tetraédrico. En la estructura hexagonal se ocupa uno sólo de los dos sitios tetraédricos adyacentes entre sí. El ion Fe(III) se ubica en un punto intermedio entre los tres átomos de oxígeno. Si consideramos parámetros ideales este espacio es muy pequeño, por lo que los oxígenos se desplazan hacia afuera dejando un hueco tetraédrico mayor que en la estructura espinela. En el bloque **R** ambos sitios octaédricos adyacentes están ocupados por iones férrico. El grado de ocupación de los sitios octaédricos y tetraédricos queda determinado porque el entorno octédrico es energéticamente más favorable que el tetraédrico. Los dos iones de los sitios octaédricos permanecen más alejados de lo que estarían si ambos sitios tetraédricos estuvieran ocupados.

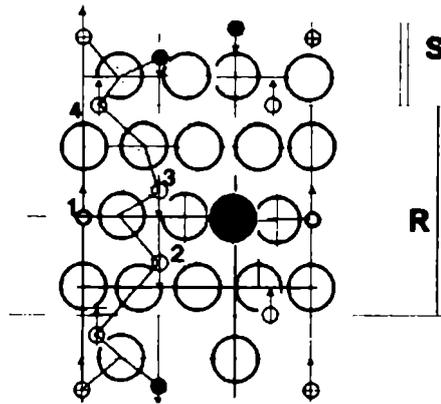


Fig. 2 Esquema representando las interacciones de superintercambio predominantes en una estructura de tipo M. Se intenta indicar la presencia de diferentes ángulos de interacción entre átomos vecinos. A diferencia de la Fig. 1, nótese que se han dibujado, para facilitar la interpretación, algunos de los átomos de oxígeno y de Fe(III) que se encuentran por encima y por debajo del plano del papel.

La orientación relativa de los momentos magnéticos de los iones en los bloques **S** de las ferritas hexagonales es la misma que en las ferritas con estructura de espinela. En la Fig. 1 se observa que en cada bloque **S** hay cuatro iones Fe octaédricos y dos Fe tetraédricos con momentos magnéticos orientados en sentido opuesto. En el bloque **R** se elige la dirección de magnetización del ion 1 que está en la capa ocupada por el bario, hacia arriba según la dirección del eje *c* (ver Fig. 2). Partimos de la premisa que las interacciones de intercambio entre iones magnéticos vecinos ocurre a través de los átomos de oxígeno, y esta es una interacción negativa (n° de electrones $d > 5$). Gorter [90] estimó la magnitud del intercambio a partir de las distancias $l = \text{Me-O-Me}$ y de los ángulos $\varnothing = \text{MeOMe}$; esto conduce a considerar que los momentos magnéticos de los iones 2 y 3 ($4f_2$), muy próximos al bario tienen el sentido del momento magnético opuesto al 1 (2b). Esto ocurre porque la interacción 1-oxígeno-2 es muy fuerte ya que el ángulo formado es grande ($\approx 140^\circ$); mientras que la interacción 2-oxígeno-3 que podría provocar la alineación de los espines en sentido antiparalelo, es débil ya que el ángulo de interacción es desfavorable ($\approx 80^\circ$). También, la distancia de separación de

los tres iones en el plano basal, que es muy pequeña ($1,3\text{\AA}$), es adecuada para una interacción muy intensa. El acoplamiento con el bloque *S* se realiza a través de los iones 3 ($4f_2$) y 4 ($12k$). También en este caso la interacción entre iones octaédricos del bloque *S* ($12k-2a$) es poco favorable porque el ángulo de interacción es pequeño ($\approx 90^\circ$). Las distancias a través de los iones oxígeno son similares, pero el ángulo de interacción (3-oxígeno-4) es muy grande ($\approx 130^\circ$) y esto conduce a una interacción antiferromagnética fuerte $4f_2-12k$. Los iones 2a se comportan igual que los $12k$. Esta es la interacción más importante entre el bloque *R* y *S*. Dentro del bloque *S*, en forma análoga se presenta un acoplamiento antiferromagnético entre los iones de los sitios $12k$ y los de los sitios $4f_1$.

Como resultado de estas interacciones en la hexaferrita de bario, y en base a la estructura cristalina (Fig. 1), encontramos en cada fórmula unidad:

7 Fe octaédricos (espín up); 6 Fe(III) corresponden al sitio $12k$ y 1 al sitio 2a.

1 Fe bipiramidal (espín up); corresponde al sitio 2b.

2 Fe octaédricos (espín down); corresponden al sitio $4f_2$

2 Fe tetraédricos (espín down); corresponden al sitio $4f_1$.

El resultado neto de las interacciones descritas es la generación de dos subredes de espín, la primera formada por los iones Fe de los sitios $12k$, 2a y 2b; y la segunda por los iones Fe de los sitios $4f_1$ y $4f_2$.

El momento magnético resultante por fórmula unidad de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ es igual a la suma de los momentos de los siete iones octaédricos y el ión de la capa de bario, reducido por los momentos de los iones octaédricos y tetraédricos de espín opuesto. En el caso de la hexaferrita cada uno de los iones Fe tiene un momento magnético de 5 magnetones de Bohr (aproximación de espín sólo), por lo que la magnetización por fórmula unidad queda: $(1+7-2-2) \times 5 = 20$ magnetones de Bohr ($\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{A m}^2$ o $9,27 \cdot 10^{-21} \text{erg gauss}$). El valor teórico de la saturación (a 0K) por unidad de masa en Wb m/kg (emu g^{-1}) será:

$M_s^{teórico} = 20 \mu_0 \mu_B N_A / W_m = 12,5 \times 10^{-5} \text{ Wb m/kg}$ (100,5 emu/g), donde N_A es el número de Avogadro y W_m es el peso molecular de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1111,56 g/mol)

Experimentalmente se encuentra que, en campos de 2,5 T el valor de la magnetización por unidad de masa a 20°C es $M_s = 9,0 \times 10^{-5} \text{ Wb m kg}^{-1}$ (72 emu g⁻¹) [72], que corresponde a valores de magnetización por unidad de volumen de 0,4775 Wb m⁻² (4770 gauss). La ley de aproximación a saturación (8) permite calcular el valor de M_s (para $H \rightarrow \infty$) [20]:

$$M = M_s (1 - b/H^2 - \dots) \quad (8)$$

En (8), $b = \frac{1}{2} \frac{C^2}{M_s}$ y $C = (\partial E_a / \partial \theta)_{\theta=0}$ E_a es la energía de anisotropía y θ es el

ángulo entre la magnetización M y el campo aplicado H . Si graficamos M vs $1/H^2$ podemos estimar M_s , cuyo valor resulta cercano al teórico $\sim 100 \text{ emu g}^{-1}$.

III-3.10 Relaciones entre la coercitividad y la anisotropía

En un sistema de partículas monodominio el campo magnético que es necesario aplicar para invertir la magnetización por rotación inversa (coherente) de espines se conoce como campo anisotrópico H_A . La teoría de Stoner-Wohlfarth [22] considera que cuando éste es el único mecanismo involucrado su valor debe ser igual a la coercitividad H_c , de manera que:

$$H_A = 0,96 K / I_s = H_c \quad (9)$$

donde el factor 0,96 considera una muestra policristalina, K es la constante anisotrópica e I_s es la magnetización de saturación por unidad de volumen. Los valores de $K = 3,3 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}$; $I_s = 0,4775 \text{ Wb m}^{-2}$ conducen a 665 k Am^{-1} (8500 Oe). Este valor es muy alto comparado a los obtenidos experimentalmente, pues, no considera otros procesos que ocurren simultáneamente como los desmagnetizantes que aparecen debido a la forma e interacciones entre las partículas. Sixtus y col. [73], calcularon la expresión de

la coercitividad para partículas monodominio sin interacciones, con forma de plateletas, orientadas al azar, llegando a la expresión:

$$H_c = 0,48(2K/I_s - N I_s) \quad (10)$$

donde N es el factor desmagnetizante.

El término de la anisotropía magnetocristalina ($2K/I_s$) es 3 o 4 veces mayor que el factor de forma; por lo tanto, podría pensarse que las interacciones entre las partículas no son muy importantes en la hexaferrita de bario. Numerosos investigadores estudiaron este fenómeno obteniendo resultados dispares. Martin y Carmona [72] prepararon partículas por métodos de precipitación química de diámetro de $0,5 \pm 0,05 \mu\text{m}$ y midieron los valores de coercitividad en muestras de partículas de hexaferrita diluidas en material no magnético (sulfato de bario) con diferentes factores de empaquetamiento p . Para valores de compactación de alrededor de 0,5 la coercitividad variaba muy poco con la dilución, pero a partir de un valor crítico $p \sim 0,15$, la coercitividad aumentaba drásticamente. Los puntos experimentales para $p < 0,15$ podían ajustarse con la expresión:

$$H_c(p) = 4706 - 16.63(1-p)/p \text{ Oe} \quad (11)$$

El valor crítico $p = 0,15$ podría representar para ese sistema la transición entre dos diferentes modos de interacción.

Ido y col. [74] prepararon las muestras dispersando los polvos de hexaferrita de bario con SiO_2 ; de esta manera, pudieron medir los valores de H_c que corresponden a partículas sin aglomeración. Para partículas muy pequeñas, con relación diámetro/espesor (D/t) del orden de 2,9, los valores de coercitividad aumentaban al disminuir la concentración de hexaferrita. Para partículas con relaciones D/t más elevadas (7,4), la coercitividad disminuía al disminuir la concentración; con valores intermedios de D/t (4,0 y 4,8) la coercitividad no se modificaba con la concentración. Los mayores valores de H_c se encontraron para partículas con muy baja relación (diámetro/espesor) y muy diluidas en sustancias no magnéticas (sulfato de bario, resinas epoxi) a valores $p = 0,1-0,01$ [24].

La magnetización remanente (M_r) también puede modificarse con el factor de empaquetamiento porque se relaciona con las interacciones entre las partículas. Bottoni y col. [75] estudiaron las propiedades magnéticas de muestras diluidas con valores de p entre 0,0003 y 0,20, y encontraron que la susceptibilidad inicial, la magnetización remanente y la coercitividad eran independientes de p , porque la dilución de las muestras era sólo aparente, ya que se forman aglomerados o cúmulos dentro de los cuales el acoplamiento entre las partículas es constante. Grohs y col. [76] diluyeron las muestras en una matriz de vidrio que solidificaba por encima de la temperatura de Curie (T_c) de forma de suprimir las interacciones magnéticas durante la preparación. Las muestras así preparadas mostraron un ligero incremento de la coercitividad con la dilución hasta valores de $p \sim 0,09$ y una disminución de la relación M_r/M_s con la fracción de empaquetamiento. Los resultados se interpretaron en función del acoplamiento entre partículas, que modifica el proceso de magnetización inversa.

Went y col.[73] calcularon los valores teóricos de coercitividad para plateletas

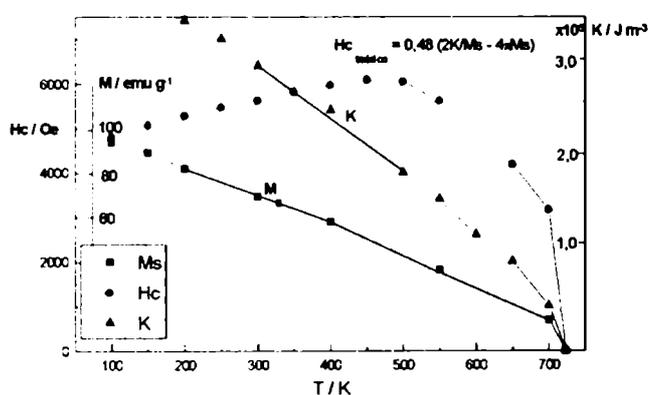


Fig. 3 Curvas experimentales de la variación de K y M_s con la temperatura. La curva de H_c fue calculada teóricamente por Went [86].

aumenta con la temperatura, pasa por un máximo para disminuir a temperaturas mayores que 500K porque nos acercamos a la temperatura de Curie (ver Capítulo I).

Anteriormente, hemos visto a través de las relaciones (9) y (10) que el campo coercitivo es directamente proporcional a la constante de anisotropía magnética e

de hexaferrita de bario sin interacciones entre ellas, a través de la relación (10) con $N = 4\pi$, los que se muestran en la Fig. 3, junto con valores experimentales [74] de la constante de anisotropía y de la magnetización en función de la temperatura. Entre 100K y 500K, la coercitividad

inversamente proporcional a la magnetización de saturación. Pero ambas magnitudes disminuyen con la temperatura, sin embargo su cociente pasa por un máximo. Rathenau y col.[4] consideran que la coercitividad H_c no debe ser función sólo de la anisotropía cristalina y de la magnetización ya que la dependencia de estas magnitudes con la temperatura son muy diferentes. Las curvas experimentales de coercitividad en función de la temperatura caen por debajo de la curva teórica presentada en la Fig. 3, aunque con una forma similar [99, 100].

III-4 Parte experimental

Para interpretar los resultados de las mediciones magnéticas, se determinó por DRX y MEB la evolución del tamaño de los cristales y de las partículas del polvo “verde” durante su tratamiento térmico. Para ello se usaron muestras de un mismo lote. En cada una, el precursor fue tratado durante 6 horas a diferentes temperaturas entre 570°C y 900°C en atmósfera de aire. El tamaño de cristalito promedio se determinó a partir del ancho promedio de la reflexión 114 ($d = 2,625$) de los difractogramas (DRX), empleando la fórmula de Scherrer [99] y el programa Philips APD 1700, aplicando una corrección por la resolución del instrumento.

El tamaño de partícula se determinó a partir de las microfotografías (MEB); para ello se estimó un promedio de los diámetros de aproximadamente 30 partículas.

Las mediciones magnéticas de las muestras preparadas por el método de síntesis que se describe en el Capítulo II, fueron llevadas a cabo en una serie de diferentes experimentos: muestras de polvos y de pastillas “verde” y sinterizadas; muestras diluídas en alúmina, y muestras de variada estequiometría.

Todas muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), microfotografías (MEB) y análisis químico. Para las mediciones magnéticas, que se realizaron en el magnetómetro SQUID descrito en el Capítulo I, se prepararon las muestras en diferentes formas: polvos compactados manualmente dentro de un

portamuestras de teflon ($V_{int} \sim 7 \text{ mm}^3$); o polvos compactados mediante una prensa hidráulica a 10 ton/cm^2 en pastillas. En estas últimas la densidad aparente se determinó con un picnómetro. En el caso de polvos la densidad aparente se estimó a través de la relación masa de muestra/volumen del portamuestras. Daremos algunos detalles de la preparación de los experimentos de cada subsección.

Podemos agrupar los experimentos realizados para medir las propiedades magnéticas de polvos y de pastillas “verde” y sinterizada en tres series según la Tabla 2:

Tabla 2

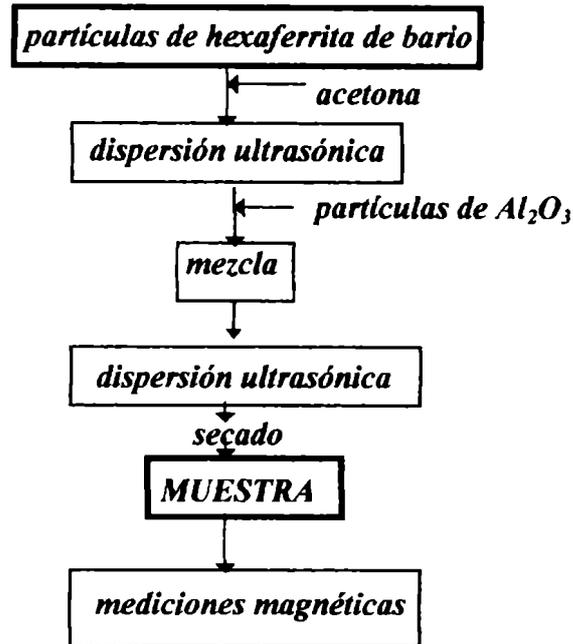
Serie	forma de preparación de la muestra	$\delta_{aparente} / \text{g cm}^{-3}$	T / K
1	polvos calcinados a 800°C en portamuestras	2,0	290
2 A	polvos a 800°C prensados en pastilla; $\varnothing=4\text{mm}$	4,0	290
2 B	muestra 2 A sinterizada a 1150°C por 2 horas	4,8	290

Series de muestras con diferente preparación para evaluar las propiedades magnéticas.

Se usaron dos metodologías para preparar las muestras diluidas en alúmina: i) por la mezcla directa en fase sólida de muestra y diluyente (serie 3A), ii) suspensión de la muestra y el diluyente en un solvente adecuado buscando una dilución homogénea (serie 4B).

Para conocer M_s y H_c en las muestras de la serie 4B, se colocaron las muestras en un campo fijo de $1,08 \text{ T}$ (M_s), luego se aplicó un campo desmagnetizante y se determinó M_r ; finalmente se midió el campo para magnetización nula H_c . En todos los casos se hizo una corrección por el efecto desmagnetizante del portamuestras midiendo la magnetización del portamuestras vacío en función del campo magnético hasta valores de 50000 Oe . La recta obtenida experimentalmente se utilizó para corregir los datos experimentales, cuando la masa de muestra empleada era del orden del miligramo.

Los polvos de la serie 4B se dispersaron en variadas proporciones con partículas ultrafinas de Al_2O_3 siguiendo el siguiente esquema:



Las características de los experimentos se pueden resumir en la Tabla 3:

Tabla 3

Serie	Método de dilución de la muestra	$p = \frac{\delta_{aparente}}{\delta_{teórica}} = \frac{m_{hexaferrita}}{5,3g/cm^3 \cdot V_{portamuestras}}$	T / K
3A	i) fase sólida	0,08	290
3B	i) fase sólida	0,08	35
4A	ii) según esquema	0,04	290
4B	ii) según esquema	0,19	290
4C	ii) según esquema	0,26	290
4D	ii) según esquema	0,57	290

Series de muestras diluidas en Al₂O₃ con diferentes factores de empaquetamiento p (III-4.2.2).

Para determinar la influencia de la estequiometría de la ferrita, se trabajó con las relaciones de Fe(III):Ba(II) que se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4

Serie	Fe:Ba	$\sim n\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO}$
5A	$5,8 \pm 0,2$	3
5B	$7,9 \pm 0,2$	4
5C	$8,8 \pm 0,3$	4,5
5D	$10,6 \pm 0,3$	5,3
5E	$11,1 \pm 0,2$	5,5
5F	$11,9 \pm 0,2$	6

Muestras de la Serie 5, con diferentes relaciones Fe: Ba. Se numeran según la columna de la izquierda. La relación Fe:Ba se determinó por análisis químico duplicado (ICP) de disoluciones de los polvos en ácido clorhídrico 4:1.

La determinación de las relaciones Fe:Ba presentó algunas dificultades ya que muchas veces los resultados indicaban relaciones Fe/Ba que correspondían a fases que no eran detectadas por los difractogramas de rayos X. Por lo tanto, se sistematizó la disolución de la muestra para evitar posibles problemas, como la disolución incompleta o la volatilización de cloruros de hierro durante el calentamiento a $\sim 80^\circ\text{C}$ que es necesario para favorecer la disolución. El tratamiento térmico fue el mismo para todas de ellas. Los ciclos de histéresis magnética se realizaron con los polvos compactados en pastillas y a 290 K. Las propiedades magnéticas de las muestras 5A y 5D fueron medidas antes y después de lavadas con HCl 1:1 durante 5 minutos a 60°C . Algunas de las muestras presentadas fueron analizadas por espectroscopía Mössbauer.

III-5 Resultados y Discusión

III-5.1 Tamaños y formas de cristalitos y partículas.

En la Tabla 5 se presentan los tamaños de las partículas tratadas a diferentes temperaturas, estimados por MEB y los tamaños de los cristalitos estimados a partir de los difractogramas de rayos X, empleando la fórmula clásica de Scherrer.

Tabla 5

temp de calcinación de los precursores	D (μm) por MEB	D (nm) * rayos X	$M_r/\text{cmu g}^{-1}$ (1,08T) experimental	$M_r/\text{cmu g}^{-1}$ (2,5T)
570°C	< 0,10	29	9,2	11,0 (estimado)
620°C	0,10	44	34,4	41,3 (estimado)
750°C	0,15	55	--	--
800°C	0,22	62	43	51,6 (estimado)
850°C	0,40	63	44	52,8 (medido)
900°C	0,50	84	45	54,0 (medido)

Tamaños promedio estimados de partículas a través de microfotografía electrónica de barrido (D) y tamaños de cristalitos (D^) estimados a partir de los difractogramas de rayos X, con el ancho de las líneas correspondientes a la reflexión 114 (intensidad $\approx 90\%$, $d = 2,625$). Se empleó la fórmula clásica de Scherrer. Se indican los valores experimentales de magnetización medidos a 1,08 T y los estimados aplicando un factor de 1,2 (ver texto).*

Las diferencias de valores obtenidos por ambos métodos pueden atribuirse a que las partículas visualizadas por MEB están formadas por cristalitos aglomerados con cierta orientación. La formación de aglomerados es característica de los métodos de preparación de partículas por vía húmeda y también se ha observado en preparaciones

de hexaferrita de bario a partir de aerosoles [85], sólo que en estos métodos de preparación, los aglomerados se presentan hasta los 1000°C; a mayores temperaturas los cristalitos crecen como plateletas de tamaño $> 1,2 \mu\text{m}$.

En definitiva, las partículas están compuestas por un número de cristalitos que oscila entre 100 y 1000 (para un cálculo preciso sería necesario disponer de información sobre las tres dimensiones de los cristalitos que, dada su simetría, se espera no sean isométricos). El comportamiento magnético quedará definido entonces por las interacciones magnéticas intracristalitos e intercristalitos (intrapartículas), a las que se deberán sumar las interacciones interpartículas; estas últimas pueden modularse variando el grado de compacidad y mediante la dilución en un medio no magnético.

La evolución de D y D^* durante el tratamiento térmico se muestra en la Fig. 5, que incluye también los valores del cociente M_r/M_s , para su discusión posterior. Puede advertirse que el crecimiento de los cristalitos tiene lugar en un ámbito de temperaturas apreciablemente más bajo que el de crecimiento de las partículas. A bajas temperaturas, los cristalitos crecen a expensas de la ferrihidrita amorfa, y se puede observar que la cristalización alcanzada a 600-800°C corresponde a un tamaño de 600 Å. El posible crecimiento a temperaturas más altas no pudo medirse porque la sinterización de la muestra introduce problemas de difícil solución.

El crecimiento de las partículas sigue la tendencia conocida para polvos que comienza a sinterizar (evolución exponencial).

La magnetización remanente y la de saturación están relacionadas con el grado de cristalinidad de la muestra (ver Capítulo I), que es función de la temperatura, entre otros factores. De la Fig. 4 podemos inferir que la hexaferrita de bario ya está bien cristalizada a 800°C, con buenos valores de M_r . Los valores de magnetización de saturación se relacionan con el grado de ocupación de los distintos sitios cristalográficos.

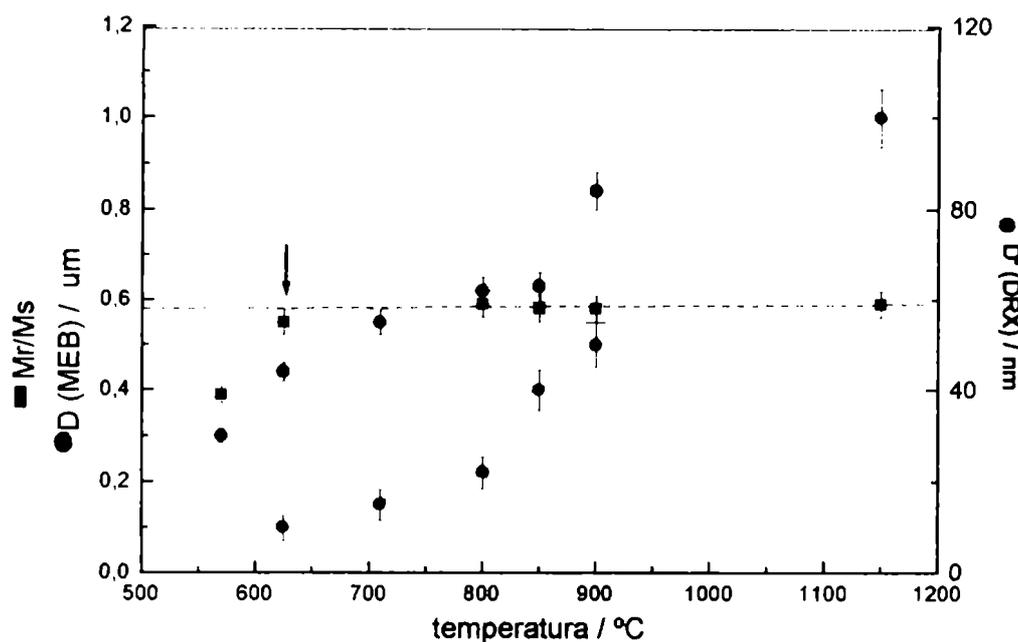


Fig. 4 *Tamaños promedio de partículas calculados por MEB (eje izquierdo) y de cristalitas, por DRX (eje derecho). Se grafican también la variación de la relación M_r/M_s con el tratamiento térmico durante la formación de la hexaferrita de bario. Nótese que M_s se midió a 1,08T. A partir de la flecha se puede considerar que hay buena cristalinidad.*

La Fig. 5 muestra la evolución de los parámetros magnéticos en función de la temperatura de calcinación de los precursores. Las mediciones presentadas en la Fig. 5 fueron realizadas con el sólo fin de relacionar los valores de H_c , M_s y M_r con D y D^* ; como se comenta de inmediato, la forma de medición y la forma de preparación de la muestra hace variar notablemente M_s y H_c , y lo más importante de la información presentada son las tendencias. Las propiedades magnéticas del material fueron medidas en forma mucho más detallada; los resultados se presentan más adelante. Los valores de coercitividad están muy relacionados con la metodología de preparación de la muestra; sólo es posible comparar resultados si las condiciones de preparación no se modifican demasiado (por ejemplo, en este caso, polvos poco compactados con una densidad

promedio $d \sim 2 \text{ g cm}^{-3}$). La coercitividad (Fig. 5) incrementa con la temperatura del tratamiento hasta alcanzar un máximo de 4500 Oe alrededor de 800-850°C.

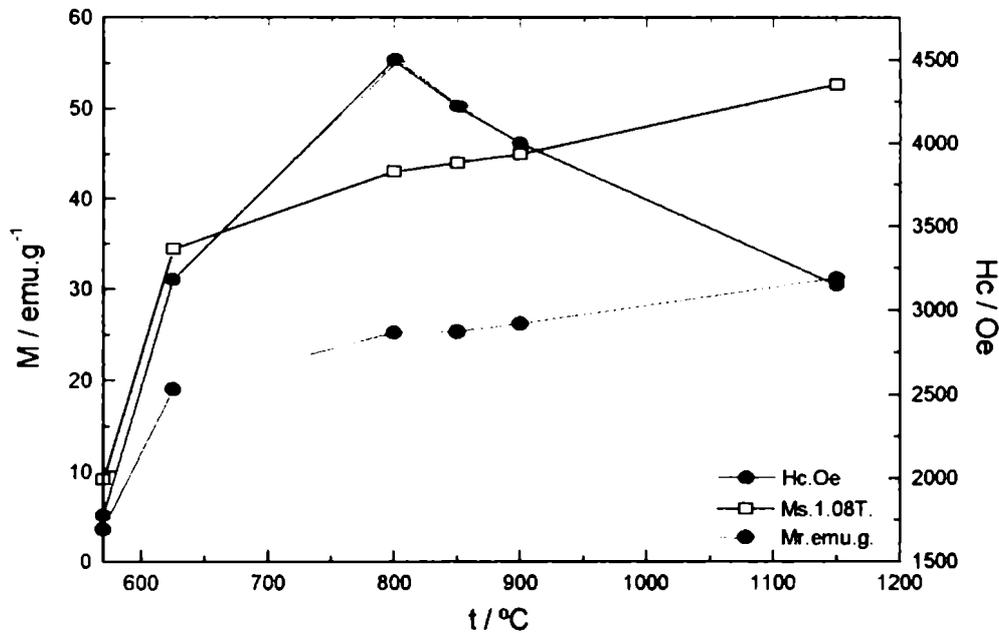


Fig. 5 Evolución de la coercitividad, de la magnetización remanente y de la magnetización de saturación a 1,08T en función de la temperatura de calcinación de la hexaferrita de bario (tiempo de calcinación 6 hs, atmósfera de aire).

El incremento en la coercitividad a medida que aumenta la temperatura, en el intervalo de 600° a 850°C, está relacionado con la formación de la fase magnética de la hexaferrita. A temperaturas mayores disminuyen los valores de coercitividad, entre otros factores, por el crecimiento de las partículas durante el tratamiento térmico (ver Fig. 4), que al ser multidominio requieren valores de campos magnéticos menores para el proceso de magnetización inversa (ver I-1.8).

La magnetización del material es una consecuencia de la alineación de espines que según la orientación contribuyen en mayor o menor medida al momento magnético resultante. La teoría de la alineación de espines de Gorter [78] es válida para un material infinito o partículas grandes, ya que en partículas muy pequeñas con alta relación área/volumen el efecto de los espines no colineales de la superficie sobre el valor final de magnetización se vuelve importante [79]. Sin embargo, no creemos que el efecto de tamaño sea el responsable de los bajos valores de magnetización presentados en la Tabla 5. La magnetización de la muestra calcinada a 570°C es muy baja porque a esa temperatura, aún no se han ordenado las subredes antiferromagnéticas para dar el material ferrimagnético. Este ordenamiento ya se manifiesta en la muestra calcinada a 620°C, que muestra un incremento importante en la magnetización. Los tamaños tabulados de las partículas de ambas muestras no sugieren un comportamiento superparamagnético, que se estima es característico de cristalitas menores que 10 nm. Los valores de magnetización tabulados son relativamente bajos, si los comparamos con los obtenidos en otro lote de muestras preparadas de la misma forma para la medición, a pesar de que fueron medidos a 1,08 T que es un valor de campo magnético menor que el necesario para lograr la completa saturación de la muestra (ver Capítulo I-1.6). Estos valores pueden deberse a la metodología empleada para determinar M_s : las muestras no recorrieron un ciclo de histéresis completo, sino que fueron ubicadas directamente en un campo de 1,08 T (ver III-2.1), y es probable que a ese valor de campo magnético la alineación de espines sea incompleta. En la Tabla 5 se presentan también los valores de M_s estimados para un campo aplicado de 2,5 T multiplicando el valor de M_s a 1,08 T por el factor 1,2 que surge de relacionar entre sí $M_s(2,5\text{ T})/M_s(1,08\text{ T})$ para dos ciclos de histéresis medidos para las muestras a 800°C y a 900°C. La relación entre la magnetización remanente y la de saturación nos da idea de la posible “orientación” de las partículas y de la calidad del material. Para un ordenamiento al azar de partículas, el valor M_r/M_s (teórico) es de 0,5 (ver Capítulo I); en nuestro caso es mayor que 0,5 por el bajo valor de M_s . Del gráfico podemos observar que a partir de temperaturas mayores

que 600 °C, la relación se acerca al valor esperado, lo cual indica que hay una buena cristalinidad. Se alcanza esa relación de M_r/M_s (ver flecha en Fig. 4) cuando los diámetros de partículas son mayores que 0,1 μm [80, 81], y los de los cristalitos son mayores que 40 nm.

III-5.2 Mediciones magnéticas de muestras en diversas condiciones

En esta sección se presentarán los resultados de muestras de hexaferrita de bario preparadas de diferente forma (III-5.2.1); diluidas con material no magnético (III-5.2.2) y con relaciones de Fe:Ba diferentes a 12:1 (III-5.2.3).

III-5.2.1 Muestras de polvos y de pastillas “verde” y sinterizadas

Por ser un material que se emplea en la fabricación de imanes por compactado y sinterizado, se analizaron muestras preparadas en diferentes formas: polvos, pastillas compactadas y pastillas sinterizadas. Los resultados se interpretan relacionándolos con el porcentaje de compactación a través de la densidad del material.

Serie 1: La Fig. 6 muestra la curva de magnetización de una muestra de polvo de hexaferrita de bario poco compactada en el portamuestras de teflon. El tamaño de partícula determinado por MEB es de $\sim 0,2 \mu\text{m}$.

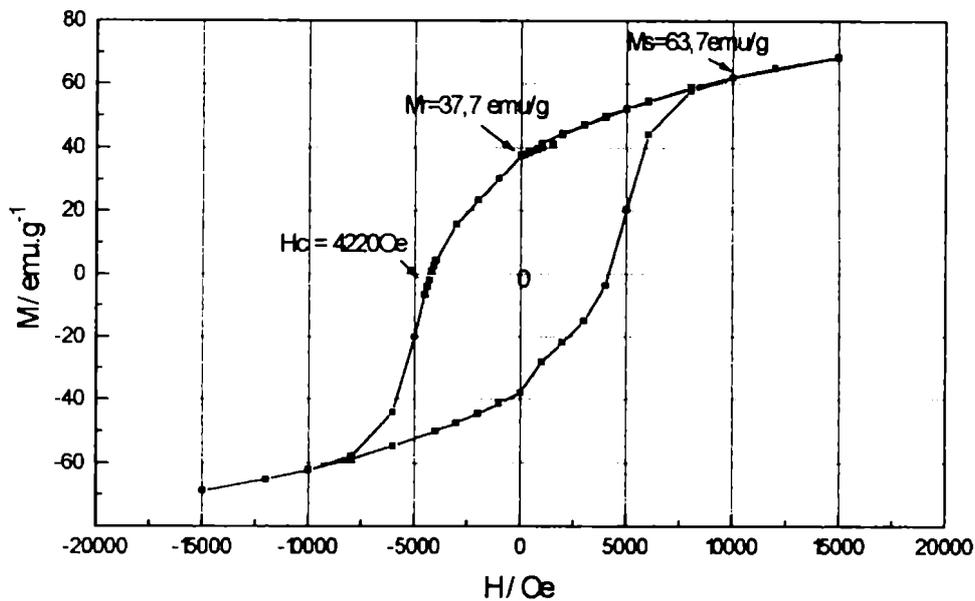


Fig. 6 Curva de magnetización a 290K de una muestra de la Serie 1. La muestra tiene una compactación del 38%. Se indica la magnetización a 10800 Oe.

Serie 2: corresponde a polvos compactados (Serie 2A) y sinterizados (Serie 2B). Nos interesaba relacionar las modificaciones de los parámetros magnéticos durante el sinterizado de la muestra, ya que es una etapa del procesamiento del material para aplicaciones tecnológicas. Es sabido que durante el sinterizado aumenta la densidad del material por crecimiento y cohesión de los granos. Una densidad cercana a la teórica ($5,3 \text{ g cm}^{-3}$) conduce a valores altos del módulo del producto BH que está relacionado con el trabajo magnético del material (ver Capítulo I-4). En la Fig.7 se grafican simultáneamente los ciclos de histéresis de la pastilla “verde” y la misma sinterizada a 1150°C durante 2 horas.

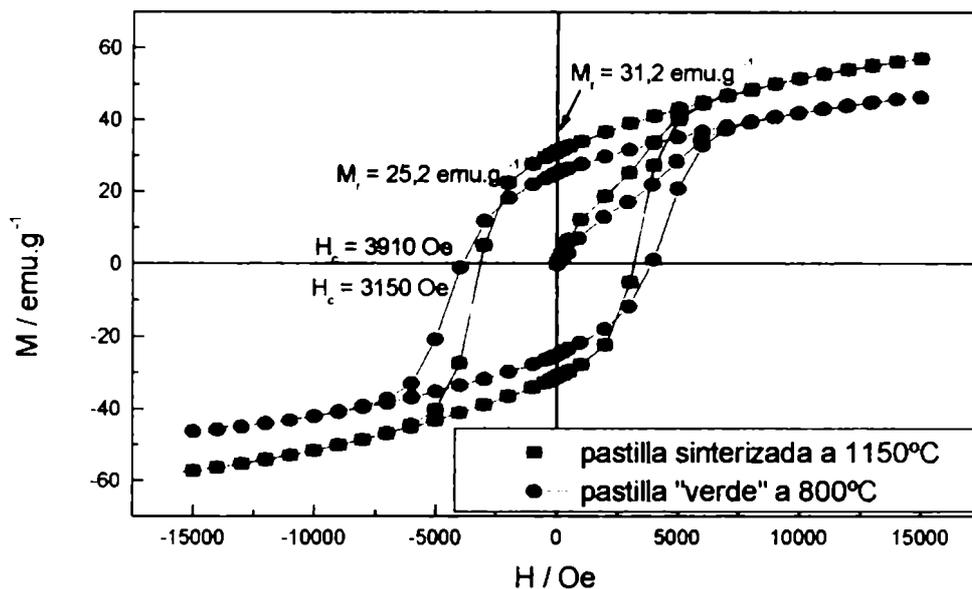


Fig. 7 Curvas de magnetización de la pastilla "verde" (●) y de la misma sinterizada (■), medidas a 290K. Nótese que en el proceso de sinterizado se incrementa las magnetizaciones de saturación M_s y la remanente M_r , (relacionada con la cristalinidad) y disminuye el campo coercitivo H_c .

La muestra B sinterizada tiene partículas en forma de plateletas hexagonales (Fig. 8). El tratamiento térmico a altas temperaturas incrementa la densidad del material y el tamaño de las partículas. La densidad alcanzada durante nuestro experimento es de $\sim 4,8 \text{ g cm}^{-3}$ (90% del valor teórico).

Las curvas de densidad de flujo magnético B vs el campo aplicado se muestran en la Fig. 9. En el mismo eje se grafican la densidad de flujo magnético B y la diferencia $(B - H)$ que se relaciona con la magnetización interna del material. Ambas magnitudes se expresan en Gauss. Las curvas obtenidas están desplazadas 45° una respecto de la otra.



Fig. 8 Muestra sinterizada a 1150°C durante 2 horas. Nótese la morfología de las partículas, *plateletas hexagonales cuyo diámetro basal es superior a 1 μm.*

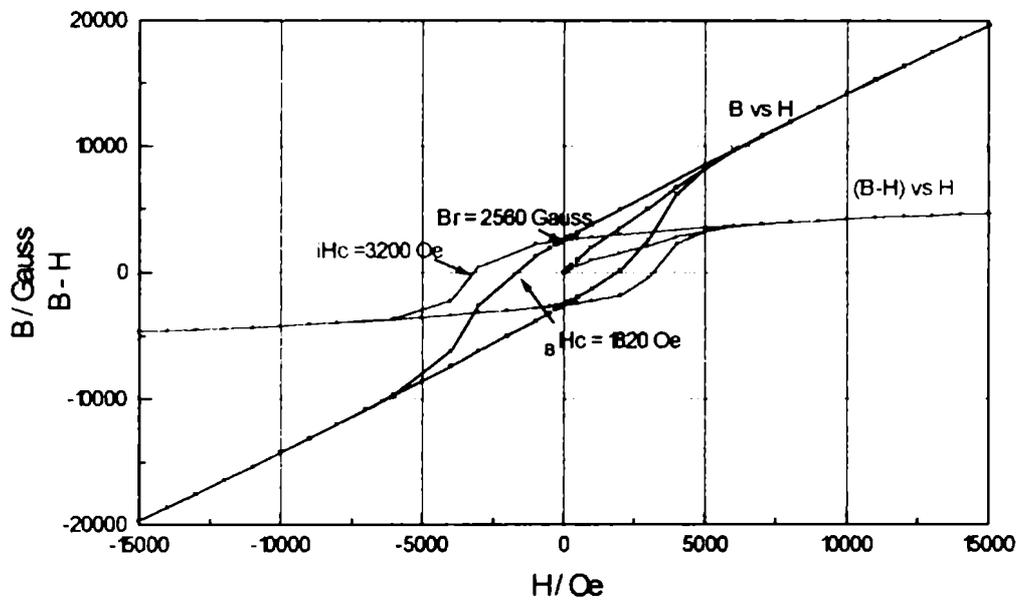


Fig. 9 *B vs H y (B-H) vs H para la muestra B sinterizada a 1150°C, con una densidad $\approx 90\%$ de la teórica.*

El área del segundo cuadrante de la curva B vs H se relaciona con los valores del módulo del producto $(BH)_{máx}$ que es un criterio para evaluar la calidad de un material magnético (ver Y-2). A mayor valor, menor será el volumen de material necesario para originar un determinado campo magnético. En la muestra sinterizada es interesante conocer el valor del producto (BH) en función de B para conocer los parámetros que hacen que este producto sea máximo. La curva, que termina en el valor de densidad de flujo magnético remanente B_r , se muestra en la Fig. 10.

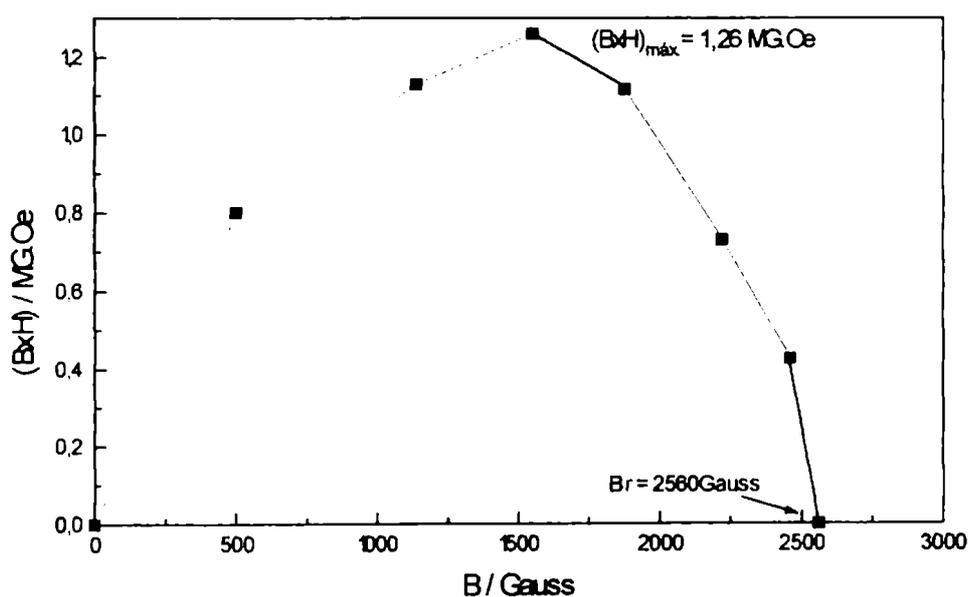


Fig. 10 Producto de los valores del segundo cuadrante de la Fig. 9.

Los parámetros magnéticos de las muestras de las Series 1 y 2 (A y B) medidos a 290K se resumen en la Tabla 6. Los valores obtenidos experimentalmente son comparables a los publicados por otros investigadores a pesar de las bajas temperaturas de formación de nuestro material.

Tabla 6

Muestra	Preparación	M_s emu/g	B_r Gauss	B_{Hc} (Oe)	iH_c (Oe)	$(BH)_m$ MG Oe	densidad g/cm ³
Serie 1	polvos a 800°C	72	---	---	4220	---	2,0
Serie 2A	polvos a 800°C	54,3	1900	1350	3910	0,7	4,0
Serie 2B	sinterizada	65	2560	1820	3150	1,3	4,8
[24] Mee	polvos a 925°C	60	--	--	5300	--	1,5
[82] Ross	sinterizada	65	2060	1800	5450	0,9	4,6

Resumen de los resultados de las mediciones magnéticas de las muestras de polvos y pastillas de las series 1 y 2, preparadas por nuestro método de síntesis. Se comparan con muestras obtenidas por el método de coprecipitación química a mayores temperaturas.

La Tabla 6 muestra que la muestra de la Serie 1 presenta un valor de M_s del orden del valor teórico calculado por Gorter [78] para esa temperatura. Comparando las muestras de la Serie 2 A y B comprobamos que el proceso de sinterizado mejora el módulo del producto ($B \times H$) relacionado con la aplicabilidad del material [101].

III-5.2.2 Muestras diluidas con material no magnético

Debido a la existencia de fuerzas de interacción entre las partículas de hexaferrita de bario, cuya intensidad es función de la morfología de las muestras, se buscó determinar si la coercitividad (H_c) y la magnetización (M) de las muestras preparadas por nuestro método de síntesis (Capítulo II), se modificaban sistemáticamente con el factor de empaquetamiento p [73] que está dado por la relación entre la densidad aparente δ_{ap} y la densidad teórica ($\delta_t = 5,3 \text{ g cm}^{-3}$) $p = \delta_{ap} / \delta_t$. La densidad aparente de las muestras se modificó mediante la dilución con material no magnético.

La Fig. 11 muestra el ciclo de histéresis de la muestra de la Serie 3 a 290K (A) y a 35K (B).

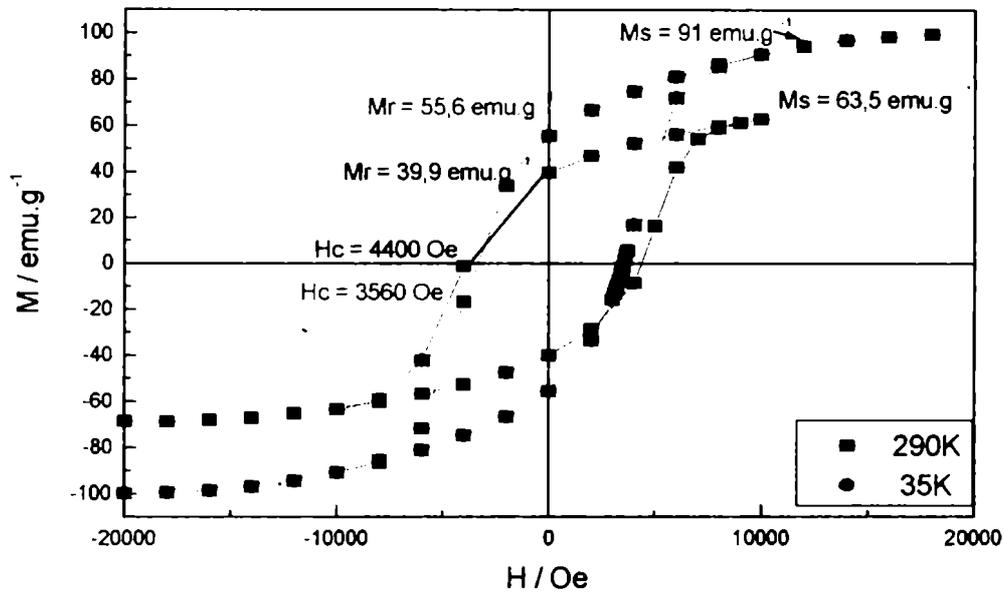


Fig. 11 Curvas de magnetización de una muestra diluida ($p \sim 0,08$) de la Serie 3 a dos temperaturas (290 K y 35 K). Nótese el incremento en M_s y M_r y la disminución de H_c al disminuir la temperatura.

Si se comparan las Figs 6 y 11 (curva a 290K) que corresponden a la misma muestra, vemos que las propiedades intrínsecas del material (sección I-1.4) no se modifican notablemente (M_s) pero sí lo hacen las extrínsecas (H_c y M_r).

En la Tabla 7 se presentan los datos experimentales de una misma muestra sin diluir (Serie 1) y diluida (Serie 3).

Tabla 7

Serie	H_c / Oe	$M_s (1,08T)/emu.g^{-1}$	$M_s (2,0T)/emu.g^{-1}$	$M_r/emu.g^{-1}$
1) Polvos (290K)	4220	63,7	72	37,7
3A) Polvos diluidos (290K)	4400	63,5	71 (de la Fig. 12)	39,9
3B) Polvos diluidos (35 K)	3560	91	99	55,6

Parámetros magnéticos experimentales obtenidos a partir de las curvas de magnetización (Figs. 6 y 11).

Como era de esperar, a bajas temperaturas (35K) aumenta el valor de la magnetización del material y disminuye la coercitividad (Fig. 3). Si observamos la Fig. 11 observamos que a 10800 Oe la magnetización sigue aumentando con el campo magnético aplicado. Para estimar el valor de magnetización de saturación (ecuación 9), se graficó M vs $1/H^2$ (Fig. 12). La magnetización de saturación a bajas temperaturas alcanza prácticamente el valor teórico (102 emu g^{-1} a 0 K), por lo que podemos afirmar que la hexaferrita de bario está bien cristalizada a 800°C y que posee muy buenas propiedades magnéticas.

Serie 4: la Fig. 13 a) muestra las partículas de tamaño uniforme de hexaferrita de bario, empleada en estos experimentos. La Fig. 13 b) es una ampliación de la anterior (≈ 10 veces), que permite comprobar la forma de plateletas hexagonales de las partículas empleadas en estos experimentos, con una relación $D / t > 5$. Para este valor de D/t , se espera un factor desmagnetizante mayor que 8 [22].

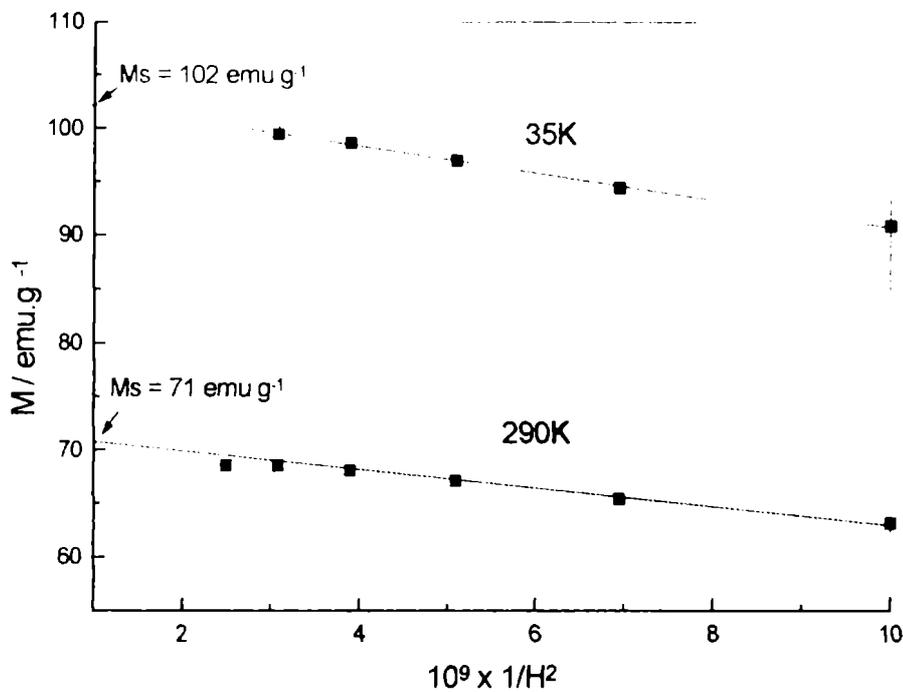


Fig. 12 Magnetización en función de H de la muestra de la serie 3(A y B), ($p \sim 0,08$). Se graficaron los datos del primer cuadrante de la curva $M-H$ (Fig. 11) desde $H \approx 8000$ Oe hasta el máximo valor de campo alcanzado (20000 Oe)

Los resultados de las mediciones magnéticas se presentan en la Fig. 14. Para el valor de $p \sim 0,19$ se observa un mínimo en el campo coercitivo. Esta observación sugiere la existencia de diferentes formas de interacción entre los aglomerados de partículas para diluciones mayores y menores que ese valor, tal como se observó en algunos trabajos anteriores [72, 83].

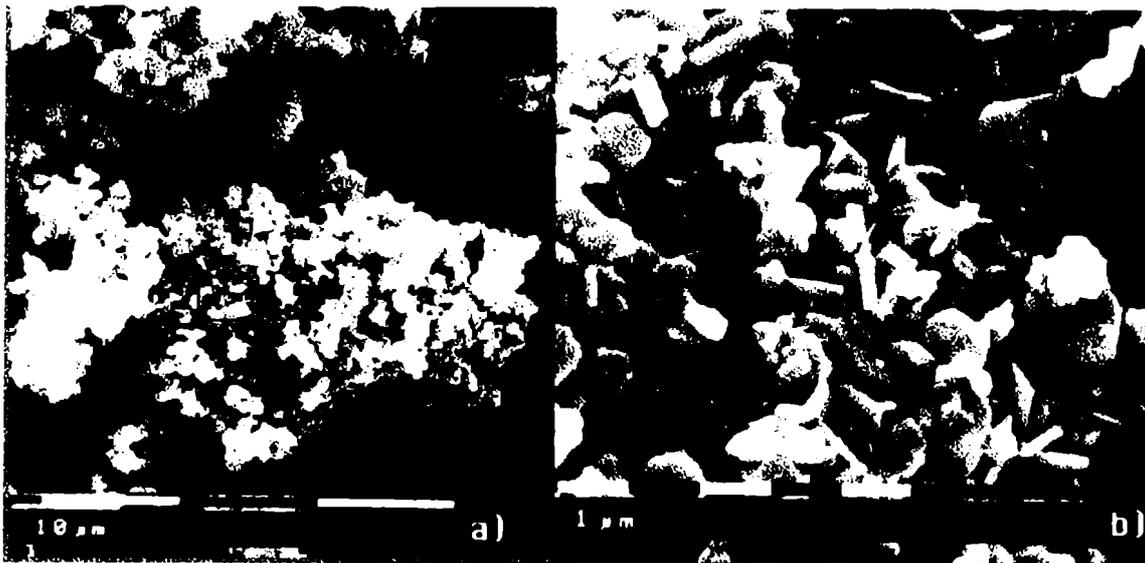


Fig. 13 a) Partículas de hexaferrita de bario pura empleadas en los experimentos de la Serie 4. Nótese la forma de plateletas en la microfotografía ampliada (b).

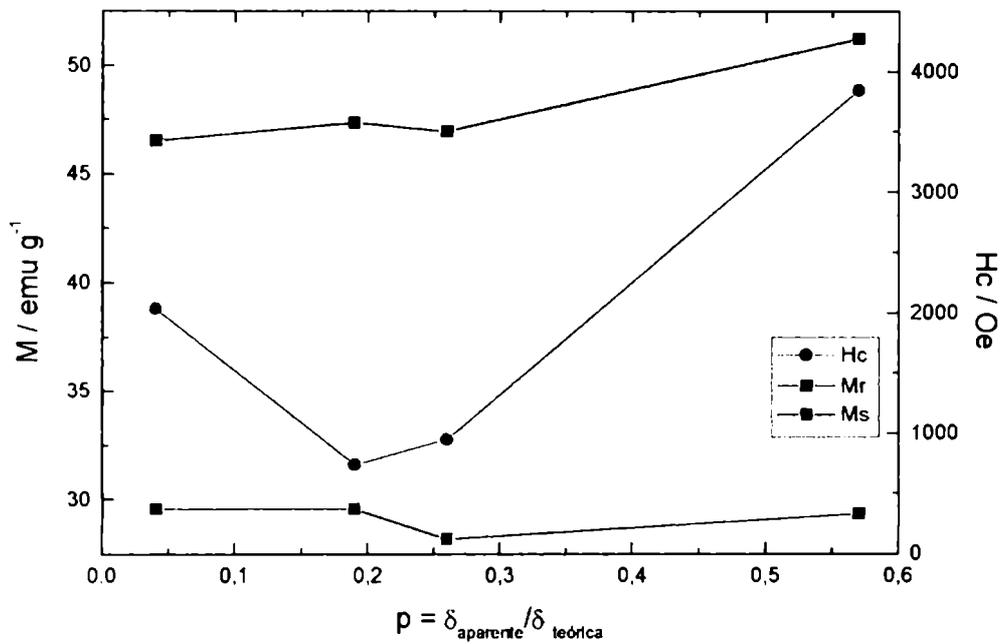


Fig. 14 Variaciones de las propiedades magnéticas con la fracción de empaquetamiento. Los errores en las mediciones son muy pequeños para ser graficados ($\Delta H_c = 0,5\%$; $\Delta M = 0,1\%$).

La disminución de los valores de coercitividad con la dilución observada para valores de p superiores a 0,19 puede interpretarse en función de la morfología de las partículas en estudio. Cuando las mismas son esféricas, la anisotropía de forma $H_{\text{forma}} \approx N I_s$ (ver III-1.2.2), tiende a cero, porque el factor desmagnetizante N tiende a cero. Al diluir, sólo se modifican las fuerzas de interacción y se espera un aumento en H_c . En cambio, cuando las partículas tienen forma de plateletas, con $D/t > 5-7$, el valor de N es en principio grande (> 8) y el comportamiento está gobernado por la anisotropía de forma. Como el efecto cooperativo entre partículas muy próximas hace disminuir N y el campo coercitivo aumenta cuando la interacción entre partículas aumenta. Estas ideas describen el comportamiento de la muestra de la Fig. 13 para $p > 0,19$. Cuando $p < 0,19$, aumenta la posibilidad de separación entre las partículas y la coercitividad aumenta con la dilución, efecto bien conocido debido a la anisotropía magnetocristalina. Este resultado también se observa en la muestra de la Serie 3 (Tabla 7). Podemos concluir que los parámetros magnéticos se modifican favorablemente con la dilución con material no magnético para $p < 0,19$.

Para los cuatro valores de p de la Fig.14, las microfotografías electrónicas de barrido muestran una gran inhomogeneidad. Las partículas de Al_2O_3 (esferas) no llegan a rodear las plateletas a fin de evitar las aglomeraciones; las partículas de hexaferrita (plateletas) se aglomeran en cúmulos y se mantienen muy juntas con sus planos basales paralelos entre sí. A título de ejemplo, la Fig. 14 presenta la microfotografía de la muestra 4C que corresponde a $p = 0,26$.

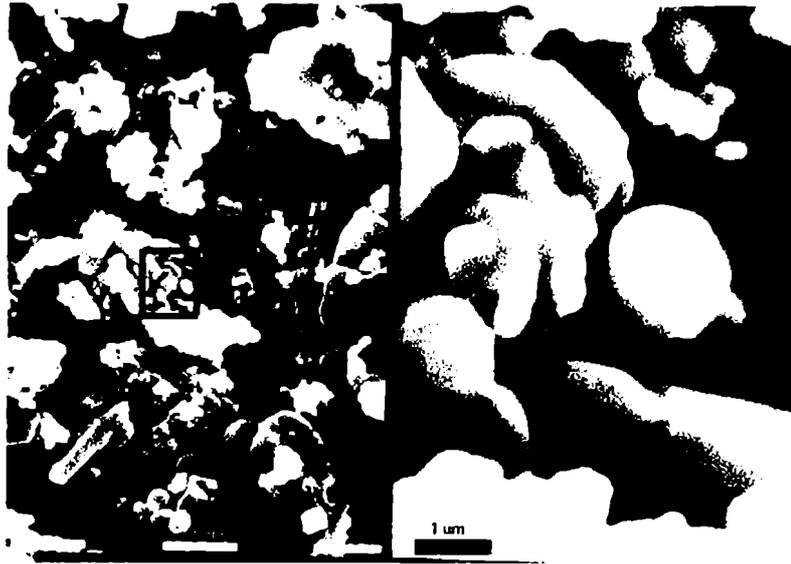


Fig. 14 *Muestra 4C diluida con Al_2O_3 ($p = 0,26$). Nótese la inhomogeneidad en la dilución y la agrupación de las plaquetas en cúmulos.*

Si se combinan los resultados presentados en la Fig. 14 con las observaciones MEB, se puede concluir que por debajo de $p = 0,19$ comienza a ser efectiva la dilución magnética por las partículas de alúmina, pero dicha dilución no conduce a partículas magnéticas aisladas aun para $p = 0,04$. Seguramente, la coercitividad aumentaría más a mayores diluciones, o diluyendo por procedimientos que garanticen la prevención de la aglomeración magnética (ver por ejemplo [76]).

Los valores de magnetización de saturación y remanente, M_s y M_r , no sufren una modificación significativa con la compactación. Se observa una ligera disminución en M_s con la dilución, que nos sugiere la posible existencia de “cavidades” debido a la poca compactación de las muestras (baja densidad). Esta observación coincide con las realizadas por Grohs y col. [76]. La presencia de material no magnético entre las partículas puede minimizar la interacción de intercambio entre las mismas que puede interpretarse como una disminución del acoplamiento magnético con la dilución.

III-5.2.3 Muestras de variada estequiometría

Como durante la preparación de la hexaferrita de bario por el método de coprecipitación que se describe en el Capítulo II se exploraron diferentes relaciones Fe(III) / Ba(II) con el fin de lograr una adecuada relación de estos cationes en el precursor, se obtuvieron algunas muestras que se apartaban de la estequiometría 12:1. Para evaluar la influencia de la presencia de otras fases en las propiedades magnéticas de la hexaferrita, se midieron las propiedades magnéticas de las muestras de la *Serie 5* no estequiométricas; algunas lavadas con solución de ácido (ver Tabla 4, pág.128). Se intentó, además, establecer alguna relación entre la composición estequiométrica y la población de los sitios cristalográficos a través de los espectros Mössbauer.

Los resultados de las mediciones magnéticas se representan en la Fig. 15. Se indican los valores de magnetización M_s , medidos a 10800 Oe (eje izquierdo), y la coercitividad H_c en el eje derecho. En el gráfico se indican con símbolos vacíos los parámetros de las muestras 5A y 5D después de lavarlas con HCl; recuérdese que los difractogramas de la Fig. 16 indican la presencia de otras fases como $BaFe_2O_4$ en las muestras 5A, 5B y 5C.

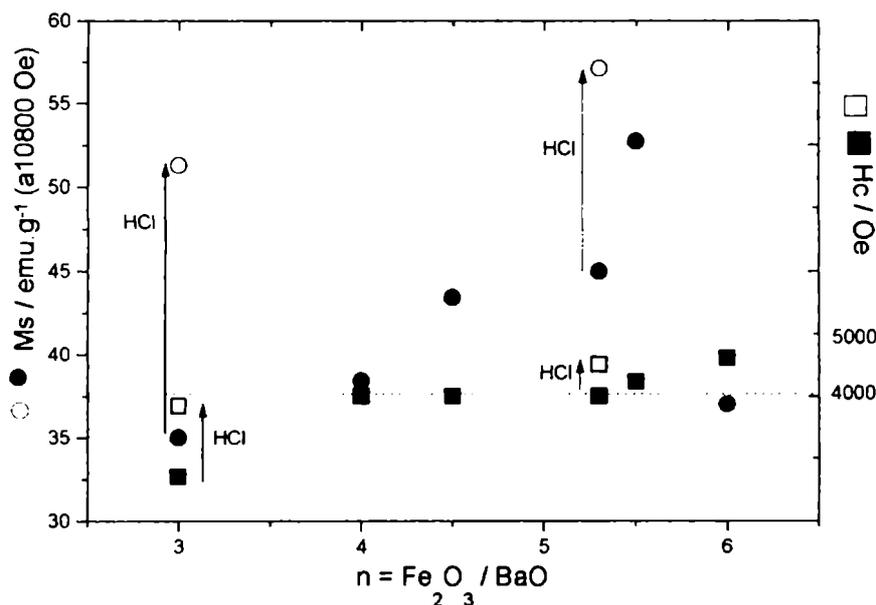


Fig. 15 Modificaciones en los parámetros magnéticos con la estequiometría de la hexaferrita de bario.

Los valores de coercitividad no se modifican mucho por la presencia de estas fases (Fig. 15). Las variaciones en la magnetización son más marcadas. Ya se dijo que es recomendable emplear un ligero exceso de bario en la preparación de la hexaferrita de bario para facilitar la formación de la fase hexagonal, acelerar la reacción de formación y favorecer la ocupación de los sitios cristalográficos, especialmente el 12k. Ese exceso debe ser pequeño si se calcinan los precursores a bajas temperaturas, ya que se segrega una segunda fase de BaFe_2O_4 (que desaparece al calentar a mayores temperaturas) (ver Capítulo II). Esta fase se disuelve con el tratamiento ácido de solución de HCl 1:1 en caliente a 60°C durante 5 minutos, tal como se discute en el Capítulo IV. Las muestras sometidas a este tratamiento presentan altos valores de magnetización. Este tratamiento ácido permite disolver preferencialmente otras fases presentes cuando la relación Fe:Ba es menor que la estequiométrica (en nuestro caso esta fase es la monoferrita), y disminuir defectos superficiales de las partículas. Este

procedimiento ya fue empleado por Ross y col. [82] para obtener partículas con mejores propiedades magnéticas.

La estructura magnética del material no se modifica notablemente aun con relaciones estequiométricas tan diferentes de la ideal como $n\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO} \approx 4,0$; en cambio, la ocupación relativa de los sitios cristalográficos varía apreciablemente. Los espectros Mössbauer de los polvos preparados con la relación estequiométrica Fe:Ba, 12:1 indican una ocupación del 45 % en los sitios 12k, mientras que en las partículas de relación 11:1 la población se acerca al valor teórico del 50 %. En partículas muy pequeñas la magnetización está un poco disminuida por la presencia de una delgada capa no magnética sobre la superficie de las mismas [84]. Esta reducción en la magnetización fue observada por otros investigadores [85]. El espectro Mössbauer de la muestra 5B (Fe:Ba \approx 8), se ajustó con los cinco sextetos correspondientes a los sitios cristalográficos del Fe(III) en la hexaferrita. El ajuste no admitió un sexteto adicional correspondiente a la monoferrita, cuya presencia se detecta por DRX (Fig. 16). Esta fase antiferromagnética tiene un campo hiperfino $H_{hf} = (47,59 \pm 0,10)\text{T}$, cercano al del sitio $4f_1$ de la hexaferrita [86]. La modificación del corrimiento isomérico de ese sitio cristalográfico, y el aumento en la población en el mismo puede deberse a la contribución de la monoferrita. En cambio, en la muestra 5F (Fe:Ba \approx 12), disminuye la población del sitio $4f_1$ y la población del sitio $4f_2$ está aumentada. Se aprecia también una variación en los valores de I.S. y Q.S. de los sitios $4f_1$, $4f_2$ y $2a$. Varios investigadores informaron de la presencia de hematita, durante la formación de la hexaferrita de bario partiendo de mezclas estequiométricas con una relación Fe:Ba = 12 [42, 24, 66], pero nosotros no pudimos comprobarlo.

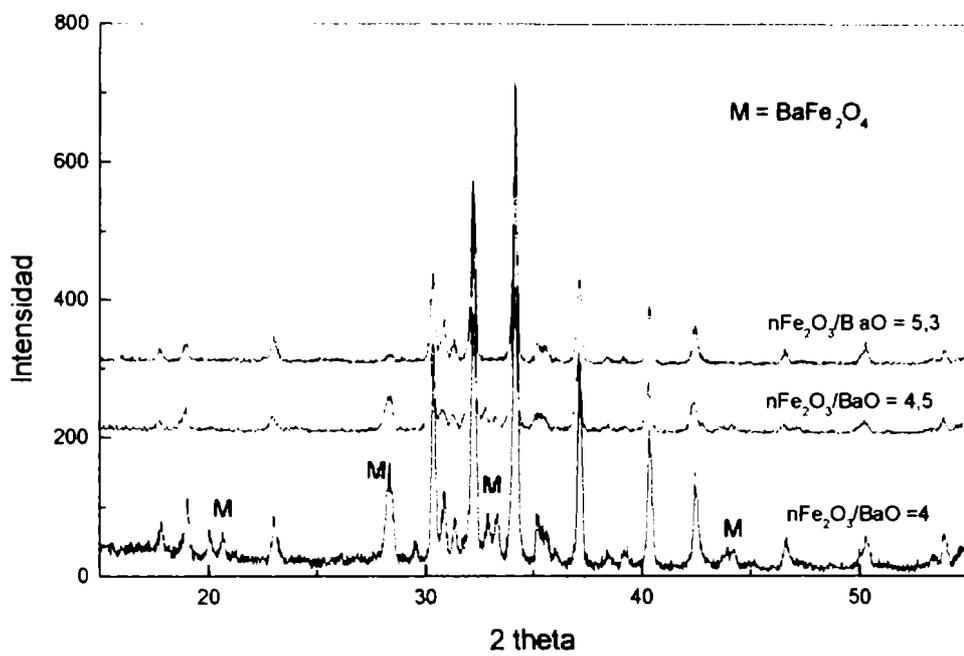


Fig. 16 Difractogramas correspondientes a las muestras 5B, 5C y 5D). Nótese la presencia de la monoferrita, que va disminuyendo cuando aumenta la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaO}$.

Los parámetros Mössbauer se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9

Fe ₂ O ₃ /BaO	Parámetro	12k	4f ₁	4f ₂	2a	2b	M _s /emu g ⁻¹
4,0	(H _{hf} ±0,2)/Γ	41,9	49,3	51,8	50,8	40,1	38,4
	(I.S±0,03)/ mms ⁻¹	0,24	0,11	0,26	0,18	0,15	
	(Q.S±0,02)/ mms ⁻¹	0,42	0,20	0,20	0,08	2,12	
	% ocupancia	47	24,3	10,1	11,5	7,1	
5,5	H _{hf} /Γ	41,5	48,8	51,7	50,8	40,5	52,7
	I.S /mms ⁻¹	0,24	0,18	0,25	0,26	0,15	
	Q.S /mms ⁻¹	0,41	0,21	0,21	0,09	2,19	
	% ocupancia	49	15,6	17,6	9,6	7,5	
6,0	H _{hf} /Γ	41,5	48,8	51,7	50,6	40,3	37
	I.S. /mms ⁻¹	0,35	0,24	0,36	0,25	0,26	
	Q.S /mms ⁻¹	0,42	0,18	0,16	0,08	2,11	
	% ocupancia	45	16	25	10	4	

Parámetros Mössbauer y magnetización de saturación de las muestras 5B, 5E y 5F de la Tabla 3 (Serie 5). La magnetización M_s fue medida a 10800Oe.

En la Fig. 17 se muestran las curvas de magnetización correspondientes a muestras que se apartan de la relación estequiométrica. Se incluye la de una muestra lavada con HCl según se describe en párrafos anteriores. Se observa que las curvas de magnetización de las muestras no lavadas son semejantes. El lavado produce incrementos en M_s y M_r .

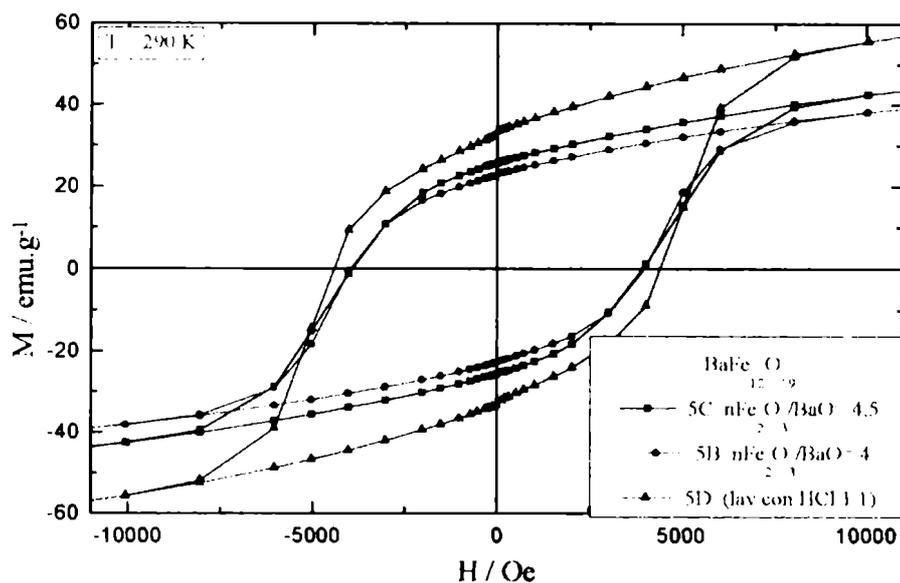


Fig. 17 Curvas de magnetización de muestras de la Serie 5 con diferente estequiometría. Nótese el cambio en las propiedades magnéticas de 5D que fue sometida a un lavado con HCl 1:1 durante 5 minutos.

III-6 Conclusiones

Las propiedades magnéticas de la hexaferrita de bario sintetizada por el método de coprecipitación química son comparables a las obtenidas por otros métodos de coprecipitación. Fue posible disminuir apreciablemente la temperatura de calcinación en comparación con otros procedimientos consultados de la literatura, ya que se prepararon polvos con buenas propiedades magnéticas a 800°C .

Durante el tratamiento térmico aumenta la cristalinidad del material; se modifica el tamaño de los cristalitas a bajas temperaturas ($< 600^\circ\text{C}$) y el tamaño y la forma de las partículas se modifica a partir de esa temperatura. Los precursores recién precipitados (D^* $\sim 80 \text{ \AA}$) y calcinados a bajas temperaturas forman partículas

prácticamente esféricas que con el aumento de temperatura se vuelven levemente aciculares, tomando la forma de plateletas a partir de 800°C.

La magnetización de saturación indica una buena ocupación de los sitios aun a bajas temperaturas ($> 625^{\circ}\text{C}$).

Las propiedades extrínsecas del material no se modifican apreciablemente cuando la muestra se prepara en forma de polvos (Serie 1) o pastilla (Serie 2). Los valores de la Tabla 6 muestra un material de muy buena calidad.

La dilución de las muestras con material no magnético reduce las interacciones entre partículas, responsables de la anisotropía de interacción que se opone a la anisotropía magnetocristalina y disminuye el valor de la coercitividad. Para interpretar el efecto de la dilución en las propiedades magnéticas, se debe considerar la anisotropía de forma que aparece en partículas no esféricas. A partir de cierto valor de la relación D/t (diámetro de la partícula / espesor), el factor de forma tiene más importancia que el de interacción. La coercitividad aumenta con el empaquetamiento cuando la dilución es baja porque la proximidad de las partículas favorece el efecto cooperativo que contribuye a disminuir la anisotropía de forma; en nuestras partículas (plateletas), a partir de cierto valor de p ($p > 0,19$), la compactación incrementa la coercitividad. Sin embargo, en muestras muy diluidas ($p < 0,19$), el comportamiento es diferente y la coercitividad se incrementa levemente con la dilución; este hecho puede atribuirse a la contribución de la anisotropía de interacción. Este es el caso de la muestra de la Serie 3, Tabla 7, con $p \sim 0,08$ y de la muestra de la Serie 4 con $p \sim 0,04$.

Las propiedades magnéticas de sólidos de diversa estequiometría (Serie 5) demuestran que dentro de cierto intervalo de composición, las propiedades magnéticas son adecuadas independientemente de la composición, incluso cuando existen otras fases no magnéticas en las muestras. Los parámetros Mössbauer de la fase hexagonal no se modifican notablemente por la presencia de otras fases.

Capítulo IV

Cinética de disolución de la hexaferrita de bario

IV-1 Introducción

En el proceso de producción de imanes cerámicos de hexaferrita de bario, durante la preparación de la “pasta en verde”, el material se somete a una prolongada molienda en agua para reducir el tamaño de las partículas a valores de un monodominio magnético. La agresividad del H_2O , sin embargo, conlleva la degradación del material con la consiguiente disminución de los valores de coercitividad (H_c). El objetivo de este Capítulo IV es describir los procesos involucrados en la corrosión acuosa de la hexaferrita de bario.

La disolución de un óxido mixto implica la transferencia de dos iones metálicos del sólido a la solución, y cabe esperar que las respectivas velocidades no sean idénticas. La velocidad de liberación de un elemento en particular hacia la solución depende de las propiedades químicas del elemento, de las características estructurales del sólido y de la posible formación de nuevas fases sólidas. En este contexto es interesante establecer los conceptos de disolución congruente e incongruente de un material.

La disolución se describe como **congruente** cuando la composición del sólido remanente no varía a medida que avanza el tiempo.

La disolución se considera **incongruente** si la remoción selectiva de un catión particular por intercambio iónico con H_3O^+ de la solución tiene lugar sin modificar la estructura cristalina del sólido remanente [74]. Este proceso se conoce también como lixiviación, y se caracteriza principalmente por las diferentes velocidades de liberación de los cationes hacia la solución.

Hasta aquí no se tuvieron en cuenta los posibles procesos de reprecipitación y recristalización. Cuando la disolución es seguida por la reprecipitación de una nueva

fase, la estequiometría de la disolución no alcanza para distinguir entre procesos congruentes e incongruentes. En el caso de los vidrios inorgánicos (silicatos) se comprueba que la velocidad de liberación de cationes intercambiables con la solución es marcadamente mayor que la de las reacciones de hidroxilación de la superficie (Si-OH). No obstante, es indudable que la pérdida de los cationes involucra la modificación de la estructura cristalina aún cuando el silicio no se disuelve. En el caso de los titanatos, hay evidencias de una disolución congruente de toda la red en las etapas iniciales, seguida por un mecanismo de reprecipitación del titanio como anatasa [87].

IV-1.1 Solubilidad y Cinética de Disolución de óxidos binarios MO_n

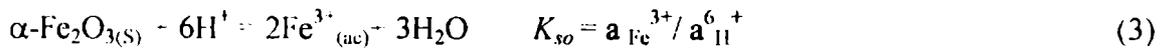
La solubilidad de óxidos binarios en medios acuosos está íntimamente relacionada con el comportamiento hidrolítico de los iones metálicos disueltos. Las especies sin carga como $M(OH)_{2n}(ac)$, son poco estables en solución, y precipitan a concentraciones relativamente bajas. La constante del producto de solubilidad K_s , tiene una forma particularmente sencilla en términos de la actividad de $M(OH)_{2n}(ac)$:

$$K_s = a_{M(OH)_{2n}} \quad (1)$$

Los valores de K_s correspondientes a la mayoría de los óxidos metálicos son muy bajos y la solubilidad aumenta sólo cuando predominan en la solución iones formados por reacciones protolíticas del $M(OH)_{2n}$. Por tal motivo, la solubilidad es fuertemente dependiente de pH, y es usual expresar el equilibrio de disolución en función de las especies no hidrolizadas M^{2n+} :



Por ejemplo, la solubilidad de los óxidos de hierro es fuertemente dependiente del pH por las propiedades protolíticas de ambos iones Fe(II) y Fe(III) en soluciones acuosas. Para la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puede describirse la reacción de disolución, según



En la Tabla 1 se indican los valores de $\log K_{so}$ para algunos óxidos de Fe(III) [88] a varias temperaturas.

Tabla 1

Oxido	$\log K_{so}$		
	25°C	100°C	300°C
Fe(OH) ₃	3,42	0,95	-1,98
$\alpha\text{-FeOOH}$	-1,26	-3,18	-6,60
$\gamma\text{-FeOOH}$	2,50	-0,55	-4,60
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,44	-4,28	-10,62

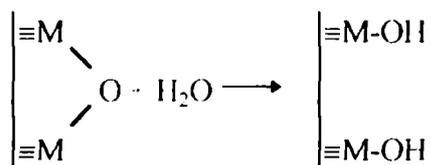
Solubilidades de algunos (hidr)óxidos de hierro (III). Nótese el orden de estabilidad a 25°C: es goetita > hematita > maghemita > hidróxido férrico.

El comportamiento cinético de la disolución de un óxido en un ácido mineral es marcadamente diferente, según las características del óxido. Podemos encontrar respuestas cinéticas muy rápidas a los ácidos minerales, como en la disolución del MgO, o muy lentas como en la del $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

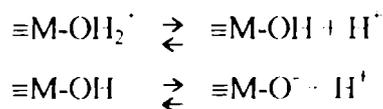
La transferencia de un ion metálico desde el sólido hacia la solución necesariamente ocurre a través de las rupturas de las uniones M-O-M, por ataque de por las moléculas del solvente y/o de las especies iónicas disueltas.

Para describir los procesos de interacción entre los iones metálicos de la superficie del sólido y la solución, se indicarán con el símbolo (\equiv) a los iones superficiales parcialmente unidos al sólido mediante uniones oxo [88]. Las etapas involucradas durante la disolución son las siguientes:

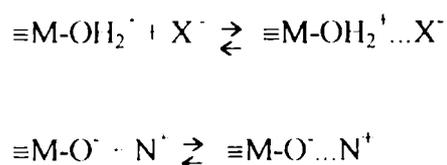
(1) Adsorción de agua para formar una capa hidroxilada.



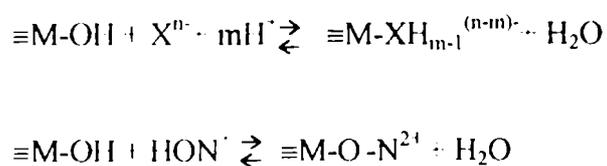
(2) Reacciones protolíticas de grupos H_2O en la superficie



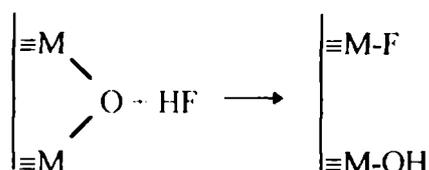
(3) Adsorción de aniones y cationes indiferentes a través de interacciones electrostáticas con grupos superficiales cargados.



(4) Adsorción química de aniones y cationes



(5) Ataque nucleofílico y/o electrofílico en las uniones oxo. En este ataque pueden participar OH^- , H^+ y otras especies; por ejemplo, el ion F^- es un excelente agente nucleofílico:



(6) Desplazamiento de la superficie o reacciones de reconstrucción asociadas con la movilidad de los iones.

(7) Reacciones de intercambio de H_2O entre moléculas coordinadas en la superficie y regiones vecinas de la solución.

(8) Reacciones de hidratación y deshidratación en la región interfacial.

(9) Reacciones de transferencia de carga.

Los pasos de intercambio de agua y de hidratación iónica son generalmente rápidos y sólo en algunos casos controlan la velocidad de disolución. En la disolución de óxidos oxidantes o reductores son importantes las reacciones de transferencia de carga. Estas reacciones, que pueden tener lugar a través de la formación de complejos superficiales localizados, no conducen por sí solas a la disolución, ya que es necesario además un ataque nucleofílico o electrofílico asociado a algunas de las etapas críticas. Sin embargo, en muchos casos las reacciones de transferencia de carga facilitan el posterior ataque nucleofílico y/o electrofílico.

Los óxidos metálicos pueden clasificarse en iónicos, semiconductores o covalentes. Las velocidades de disolución varían en un factor de 10^9 , entre la disolución

rápida de un óxido iónico como CaO y MgO, y la de compuestos covalentes como Al₂O₃ y TiO₂ [89].

La velocidad de cada una de las etapas arriba mencionadas es función de las características estructurales del óxido. La Tabla 2 presenta una posible clasificación de los procesos que controlan la velocidad. Debe recordarse que, en un conjunto de procesos en paralelo, es el más rápido el que controla la reacción, y que dentro de éste, la etapa más lenta de todas las etapas en serie que lo componen es la determinante de la velocidad.

Tabla 2

Tipo de óxido	Proceso que controla la velocidad	Ejemplos
iónico	reacciones químicas y de difusión: hidratación iónica, quimisorción de agua, reconstrucción de la superficie, ataque por H ⁺	CaO; MgO
intermedio	reacciones químicas: protolíticas, quimisorción, transferencia de carga.	Fe ₃ O ₄ ; NiO
covalente	reacciones químicas: ataque nucleofílico por OH ⁻ , adsorción de aniones.	Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂

Relación de los procesos que controlan la velocidad de disolución con las características estructurales de los óxidos.

Un **óxido iónico**, por ejemplo el MgO, se disuelve rápidamente en medio ácido. La velocidad de disolución se estima en $1,4 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ a pH = 1 a 30°C. El proceso de disolución involucra la transferencia del catión metálico del sólido a la solución, y la doble protonación del anión oxígeno a H₂O [89].



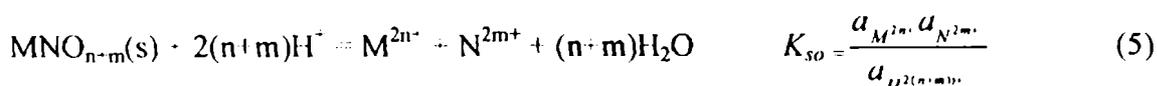
Los *óxidos covalentes* del tipo Al_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, TiO_2 y $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ se disuelven muy lentamente, muchas veces tanto en soluciones ácidas como básicas. El comportamiento de la disolución ácido-base de los óxidos de cromo depende del grado de oxolación más que del grado de cristalinidad. Esto implica que especies cristalinas del tipo $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ se disuelven más rápidamente que las especies amorfas como $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A su vez, este material se disuelve rápidamente en ácidos minerales mientras que el $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ permanece imperturbable frente a estos reactivos. Este comportamiento es el resultado de una combinación de factores cinéticos y termodinámicos.

IV-1.2 Solubilidad y Cinética de Disolución de óxidos mixtos

IV-1.2.1 Solubilidad

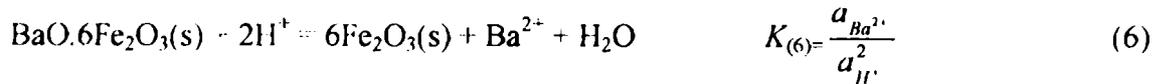
El sistema formado por los óxidos mixtos (MNO_{n+m}) en equilibrio con ácidos minerales acuosos (por ejemplo HCl) es un sistema de cuatro componentes: MO_n , NO_m , H_2O y HCl [88]. A cualquier valor arbitrariamente fijo de presión, temperatura y pH, la relación entre los grados de libertad F y el número de fases P es $F = 3 - P$, y no pueden coexistir más de dos fases sólidas en equilibrio (por ejemplo MNO_{n+m} y MO_n); en este caso las concentraciones de M^{2n+} y de N^{2m+} en la fase acuosa quedan fijas. Si alguna de éstas varía, debe desaparecer una de las fases sólidas.

La solubilidad de MNO_{n+m} está dada por el equilibrio:



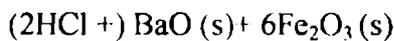
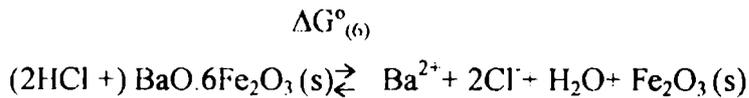
Algunos óxidos mixtos derivan de un óxido binario muy poco soluble MO_n que se combina con otro óxido (muy soluble) en una reacción caracterizada por un valor

modesto de $-\Delta G^\circ$. En consecuencia, el ataque por el solvente puede ser selectivo, separando una fase sólida. Éste es el caso de la hexaferrita en medio ácido:



El requisito termodinámico para que la disolución ocurra según la estequiometría (6), es que la solución resultante se mantenga por debajo de la concentración de saturación en Ba(II) a esa temperatura, y saturada en Fe(III).

Se puede construir el ciclo termodinámico :



que conduce a :

$$\Delta G_{(6)}^\circ = \{ \Delta G_f^\circ(\text{BaO}) + 6\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) \} + \Delta G_{\text{solub.}}^\circ(\text{BaO}) - \Delta G_f^\circ(\text{ferrita}) \quad (7)$$

Es por lo tanto posible calcular $\Delta G_{(6)}^\circ$ (o $\log K_{(6)}$) si se dispone de la información termodinámica requerida por la ecuación (7). Este procedimiento es fácilmente aplicable a una variedad de óxidos mixtos. En nuestro caso, si bien se dispone de valores de la energía de Gibbs de formación de la hexaferrita de bario en el intervalo de temperatura correspondiente a la reacción en fase sólida, los valores difieren notablemente según los autores y el método experimental empleado. Hasta 1981 se aceptaban los valores termodinámicos calculados por Deo [90], y por Pouillard y col.

[35]. Estos investigadores calcularon los valores termodinámicos de las distintas fases del sistema $\text{BaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ empleando celdas galvánicas y un electrolito sólido de fluoruro de bario. En 1994 Li y col. [91] estudiaron la estabilidad de la hexaferrita y de las fases relacionadas en el intervalo de 700°C a 1000°C , empleando una técnica de titulación coulombimétrica con un electrodo de estado sólido de zirconia estabilizada con itria (YSZ). Cuando se trabaja a altas temperaturas este electrodo tiene una alta conductividad y es sensible a las fluctuaciones de oxígeno. De esta manera midieron las fugacidades de oxígeno en equilibrio con el sistema Ba-O-Fe. Durante el proceso de descomposición de la hexaferrita, esta fugacidad conduce al valor de la energía de Gibbs $\Delta G^\circ_{(8)}$ de la reacción:



Se determinó el valor de la energía de Gibbs $\Delta G^\circ_{(8)} = 7,23 \times 10^3 - 480 T$ (J mol^{-1}) para el intervalo ($973\text{K} < T < 1273\text{K}$). Para estimar el valor de la energía de Gibbs de la reacción (9), los autores combinaron $\Delta G^\circ_{(8)}$ con los calculados anteriormente por Pouillard [35] y Deo [90] para la energía de formación de la monoferrita de bario BaFe_2O_4 .



Los valores de Pouillard y de Deo conducen a dos valores, (a) y (b) respectivamente:

$$(a) \Delta G^\circ_{(9)} = 4,20 \times 10^5 - 253,9 T \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$$

$$(b) \Delta G^\circ_{(9)} = 4,14 \times 10^5 - 267,4 T \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$$

que difieren de los calculados independientemente por los mismos investigadores (Pouillard y Deo) a partir de sus resultados experimentales en 67 kJ mol^{-1} aproximadamente.

Utilizando los nuevos valores, reemplazando en (9) y extrapolando el intervalo de temperatura para conocer el valor de la energía de Gibbs de formación de la hexaferrita de bario a 278K; obtenemos:

$$(a) \Delta G_{f(278K)}^{\circ} = -5318,2 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$(b) \Delta G_{f(278K)}^{\circ} = -5308,2 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

Reemplazando en (7) obtenemos

$$(a) \Delta G_{(6)}^{\circ} = -77,4 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \text{ y } (b) \Delta G_{(6)}^{\circ} = -67,4 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}.$$

que conduce a los valores de la constante termodinámica de equilibrio de (6), $K_{(6)}$, $3,7 \times 10^{13}$ y $K_{(6)} = 6,6 \times 10^{11}$, respectivamente.

Para tener información sobre algún posible valor límite para la constante termodinámica K que permitiera privilegiar alguno de estos valores, se diseñaron experimentos cinéticos que se detallan en la sección IV-4 de este capítulo. Podemos adelantar que se midieron las relaciones $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ para diferentes tiempos; aun cuando no necesariamente se alcanzó el equilibrio termodinámico en los tiempos explorados, se pudo establecer una cota mínima para K_{aparente} , $K_{\text{aparente}} = K (\gamma_{\text{H}^+}^2 / \gamma_{\text{Ba}^{2+}})$.

La Fig. 1 muestra los valores experimentales de $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ encontrados para diferentes tiempos, que indican que K_{aparente} será mayor que $3,3 \times 10^{12}$. En la sección IV-4 se demuestra que el valor asociado de $K_{(6)}$ sugiere la elección del valor $K = 3,7 \times 10^{13}$; con el mismo podemos construir el diagrama de fases de la forma $\log a_{\text{Ba}}$ vs pH que se muestra en la Fig. 2.

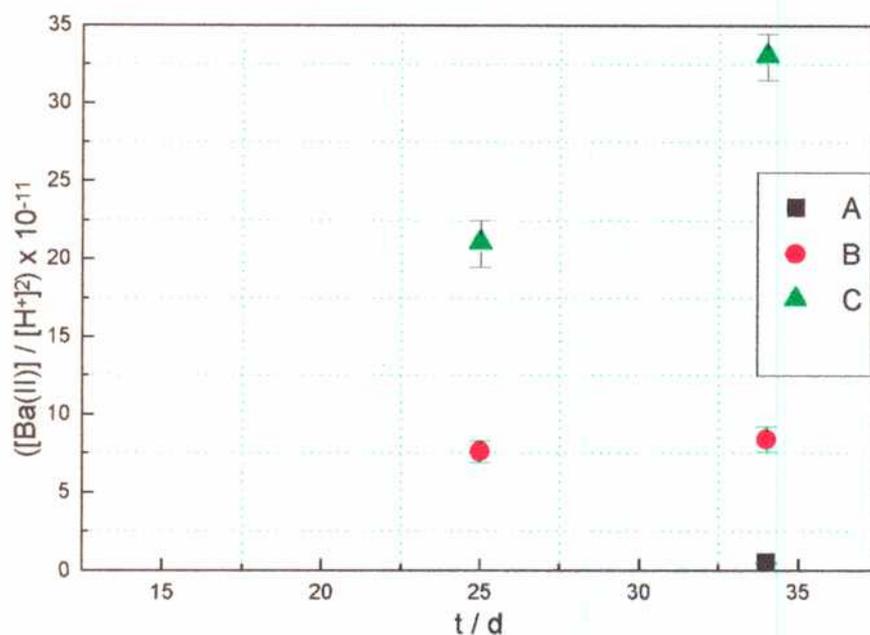


Fig. 1 Determinaciones experimentales para estimar el valor de $K_{aparente}$. Las muestras indicadas como A, B y C corresponden a tres experimentos con diferentes valores de pH inicial: 7,05; 7,5 y 8,0 respectivamente. Podemos considerar a C más cerca del equilibrio, porque a mayores valores de pH la solubilidad del Fe^{3+} disminuye marcadamente y la disolución se frena por factores cinéticos (sección IV-4).

La condición de solubilidad (6) viene dada por:

$$\log a_{Ba} = \log K_{(6)} - 2pH \quad (10)$$

La Fig. 2 incluye el dominio de estabilidad de $Fe(III)(ac)$, dado por el equilibrio de solubilidad de la hematita: [88]



Se observa que la coexistencia de la ferrita con el Fe_2O_3 , sin el requerimiento de muy elevadas concentraciones de Ba^{2+} , puede ocurrir en casi todo el ámbito de soluciones alcalinas.

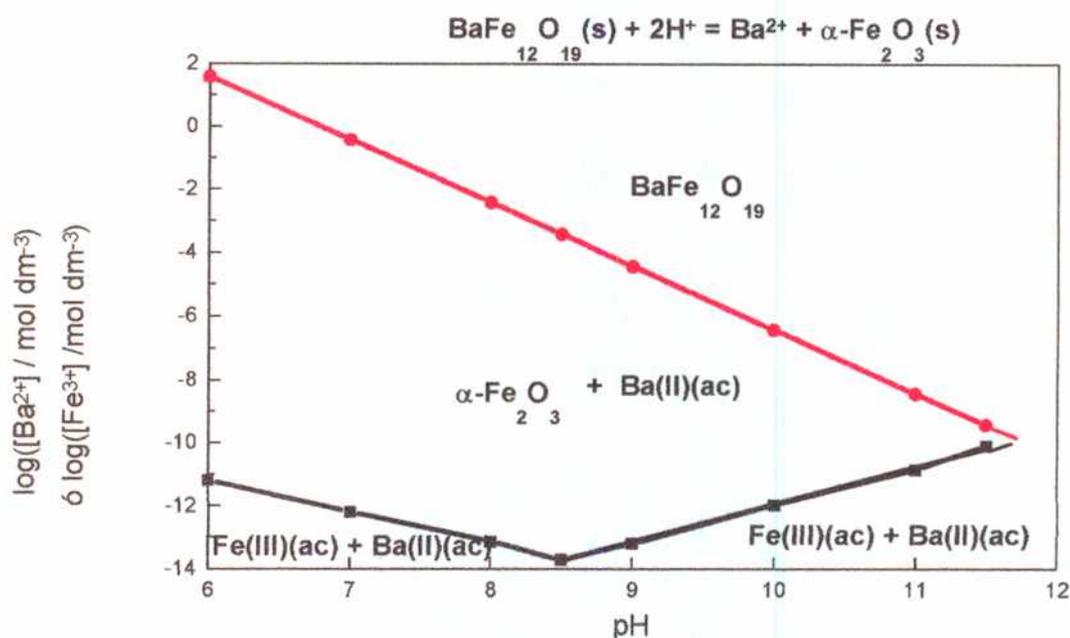


Fig. 2 Dominios de estabilidad de las distintas fases durante la disolución de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (HFB). La línea negra representa $[\text{Fe(III)}](\text{ac})$ y la línea roja $[\text{Ba(II)}](\text{ac})$.

La Fig. 2 describe los dominios de estabilidad de la hexaferrita de bario según la ecuación (6). La extrapolación a valores menores de pH demuestra que se requieren valores irrazonablemente altos de $[\text{Ba}^{2+}]$ para estabilizar la hexaferrita. Este sólido no es pues estable en soluciones acuosas ácidas.

Los experimentos a describir en este Capítulo demuestran que, efectivamente, se observa una disolución de estequiometría (6) en medios ácidos suaves; en medios fuertemente ácidos la estequiometría se aproxima a la disolución total.

IV-1.2.2 Cinética de disolución de óxidos mixtos

Dentro de los óxidos cerámicos mixtos existen diferentes estructuras, muchas de las cuales retienen las especies catiónicas dentro de los intersticios de redes covalentes como es el caso de las perovskitas; otras tienen estructuras tipo túnel como las holanditas o estructuras de capas como los silicatos y los óxidos superconductores de alta temperatura tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Debido a estas diferencias estructurales las velocidades de disolución, así como las características del ataque de las superficies cristalinas, difieren notablemente.

Según determinaciones cinéticas realizadas por Myhra y col. [74], la reactividad frente a las soluciones acuosas de los minerales relacionados con los titanatos sigue el siguiente orden: perovskitas > holandita > fluorita y estructuras derivadas (zirconolitas, zirkelita, pirocloro) > rutilo. En las superficies de las perovskitas y holanditas se observa la formación de una capa amorfa Ti-O que recristaliza hacia TiO_2 (anatasa).

Las perovskitas (BaTiO_3) están formadas por redes con uniones covalentes (por ejemplo -O-Ti-O-) con una estructura basada principalmente en arreglos tetraédricos y octaédricos, con los intersticios ocupados por cationes (por ejemplo Ba^{2+}). Por lo tanto, en la superficie habrán especies catiónicas unidas de dos formas diferentes: iónica y covalente. Las primeras pueden cederse a la solución mediante intercambio iónico con H_3O^+ , siendo la estructura de la red cristalina relativamente resistente al ataque acuoso.

En la disolución de los titanatos, se han descrito tres procesos que contribuyen a modificaciones superficiales: intercambio iónico, hidrólisis catalizada por bases, que ataca la red cristalina del titanato, y la recristalización.

a) Reacciones de intercambio iónico: el mecanismo responsable de la lixiviación de cationes de metales alcalinos y alcalino-térreos es el intercambio con H_3O^+ , que conduce a una rápida disolución de las especies Cs, Na, Ba, Ca. La velocidad está controlada inicialmente por un mecanismo de difusión, como lo indica la dependencia de la concentración en solución con la raíz cuadrada del tiempo, aunque a

tiempos mayores la dependencia puede ser lineal con el tiempo. Por lo tanto, la dependencia con el tiempo es variable, y eventualmente la velocidad disminuye mucho por la recristalización parcial de la capa pasiva, que protege al sólido de posteriores ataques. El espesor de esta capa pasiva se convierte en el factor determinante de la velocidad de lixiviación de los cationes; se han observado espesores del orden de 20 nm. Es interesante remarcar que la extensión de esta región de intercambio es relativamente pequeña comparada con la profundidad de las capas reactivas.

b) Reacciones de hidroxilación superficial: la hidrólisis de los titanatos catalizada por bases conduce en principio a la hidroxilación de la superficie. Sin embargo, la detección experimental de la hidroxilación en el curso de la disolución selectiva no es fácil. Cuando la disolución ocurre a altas temperaturas sólo se han encontrado fases de TiO_2 recristalizadas [27]. A temperaturas por debajo de 120°C se han observado películas amorfas de TiO_2 sin hallarse evidencias que estos films contengan los grupos TiOH [74]. Es evidente que existe un proceso muy rápido de recristalización hacia TiO_2 a temperaturas $>120^\circ\text{C}$ y moderadamente rápido a temperaturas menores.

c) Recristalización, reprecipitación y segregación superficial: la formación de nuevas fases durante la disolución de los titanatos está ampliamente descrita en la literatura [92, 93]. Las bajas concentraciones de Ti, Al y Zr halladas en solución, y la observación de películas amorfas de TiO_2 , sugieren un mecanismo de reprecipitación superficial de TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 . Esta conclusión no es general ya que se han encontrado cristales de TiO_2 dentro de zonas de picado, lo que hace pensar en la posible existencia de una recristalización *in situ*.

La precipitación ocurre claramente en la superficie de titanatos que están en contacto con soluciones que contienen elevadas concentraciones de $\text{CO}_2(\text{g})$ disuelto y conduce a la formación de cristales de CaCO_3 .

La segregación superficial aparece cuando, después del ataque, uno o varios cationes se concentran muy cerca de la superficie del sólido. Como consecuencia de un

proceso de recristalización superficial, se produce entonces una remoción incompleta de algunos de ellos durante la disolución. La retención de Mg, Fe y Al en formas no cristalinas cerca de la superficie de algunos titanatos es un buen ejemplo. Estudios comparativos realizados sobre diferentes titanatos, permitieron poner en evidencia un mecanismo de ataque generalizado que involucra disolución congruente seguida de reprecipitación, con una rápida aparición del metal alcalino en solución mientras el Ti es retenido en la superficie del sólido. En la holandita y en la zirconolita, en cambio, el Al y el Zr son retenidos en la superficie [74].

En la Tabla 3 se comparan las velocidades de disolución ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) de titanatos minerales a 300°C durante 14 días en agua destilada (relación volumen/área superficial 6,5 cm). Los resultados experimentales obtenidos por XPS indican que el 25 % del Ba^{2+} de los primeros 200 nm, es removido muy rápidamente.

Tabla 3

Sólido	velocidad de disolución / $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ a 300°C				
	Ba	Al	Ti	Ca	Zr
CaTiO_3 (perovskita)	---	---	$< 0,0002$	0,0138	---
BaTiO_3 (perovskita)	0,033		$< 0,0003$	---	---
$\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ (holandita)	0,113	0,0066	$< 0,0008$	---	---
$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (zirconolita)	---	---	$< 0,0002$	0,0027	$< 1,1 \times 10^{-5}$

Velocidades de disolución de discos de minerales de la familia de los titanatos en agua desionizada durante 14 días (relación volumen de solución / área superficial: 6,5 cm) [74].

El comportamiento cinético esperable para la disolución de la hexaferrita de bario es intermedio entre la del cerámico superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (que muestra una marcada solubilidad de casi todos sus componentes en tiempos relativamente cortos

[63]) y el de la ilmenita FeTiO_3 (que muestra una marcada incongruencia en un amplio intervalo de pH [94]).

Los cerámicos superconductores de alta T_c del tipo $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($\text{Ln} = \text{Y, La, Eu}$), pueden describirse como estructuras de capas de perovskitas relacionadas con deficiencia de oxígeno en muchas de ellas. Es un material inestable, probablemente por la alta reactividad de los cationes alcalinos [89]. Existen evidencias de una fuerte penetración de H_3O^+ por intercambio iónico en las capas de Ba, por entre las capas firmemente unidas en forma covalente, lo que conduce a un rápido y sustancial ataque. El comportamiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ durante el proceso de disolución depende fuertemente del pH. La disolución del sólido fue estudiada [94] en soluciones ácidas en el intervalo $2,0 \leq \text{pH} \leq 6,0$. En soluciones ácidas la disolución es congruente y procede hasta completarse. Los perfiles de disolución muestran un comportamiento desacelerado que puede describirse con la ley de velocidad de contracción de volumen hasta $t_{0,5}$. La velocidad de la disolución decrece con el aumento de pH. En soluciones menos ácidas, la disolución congruente es seguida de la precipitación de la fase menos soluble, (óxido hidroso de cobre), que forma una capa pasivante. La naturaleza de esta capa depende del pH.

La disolución del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ puede describirse en términos de dos reacciones superficiales consecutivas: una rápida protonación de la superficie seguida por una lenta liberación de cationes. Los iones Ba superficiales se identifican como los sitios más reactivos.

Considerando la composición de la hexaferrita $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ podemos esperar una rápida disolución del Ba superficial como en el BaTiO_3 y en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ aún en soluciones neutras debido a la naturaleza del catión bario. Sin embargo, es difícil predecir el comportamiento del sólido remanente y la extensión de la disolución, ya que aún cuando la solubilidad del Fe_2O_3 es muy baja, es dependiente de pH. Además, la estructura del óxido férrico residual puede determinar una solubilidad elevada. Cabe

esperar una mayor penetración del H_3O^+ dentro del sólido debido a la estructura encapas de la hexaferrita.

IV-1.3 Tratamiento de la información experimental en los procesos de disolución

La velocidad v de las reacciones heterogéneas (moles s^{-1}) es proporcional al área interfacial S :

$$v = R S \quad (12)$$

donde R , la velocidad específica por unidad de área (moles $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) es la propiedad de mayor interés.

El avance de una disolución se puede expresar en términos de la dependencia del tiempo de la fracción disuelta, según:

$$v = \frac{W_o}{M} \frac{df}{dt} \quad (13)$$

$$f = \frac{W_o - W}{W_o} \quad (14)$$

W_o = masa de óxido presente inicialmente en el sistema

W = masa de óxido remanente al tiempo t .

M = masa molecular del compuesto.

De (12) y (13) resulta:

$$R = \frac{W_o}{MS} \frac{df}{dt}; R_o = \frac{1}{MS_e} \left(\frac{df}{dt} \right)_o \quad (15)$$

donde S_e es el área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

Para comparar velocidades iniciales de disolución es necesario conocer con buena precisión el área específica S_e . La medición de S_e a través de la adsorción de un gas (método BET) presenta ciertas ambigüedades desde el momento que el fenómeno ocasionado por el contacto con medios líquidos es marcadamente diferente que el de

adsorción de gases. También presenta inconvenientes el uso de mediciones de velocidades iniciales para obtener valores de R , ya que las velocidades iniciales están muy afectadas por eventuales daños estructurales ocasionados por el manipuleo mecánico de la muestra (molienda, etc.) y es común observar valores elevados de R en los instantes iniciales.

En los estudios cinéticos de estado sólido se analiza, en general, la influencia de las diversas variables sobre df/dt como una medida de la velocidad. Los perfiles graficados permiten encuadrar el proceso de disolución en diferentes casos: ***desacelerado, sigmoideo o exclusivamente acelerado.***

Los perfiles que corresponden a procesos ***desacelerados*** pueden originarse por procesos de *control difusional* o por *contracción geométrica de volumen*. El *control difusional* pueden ser una consecuencia de diferentes procesos:

1) reacciones de disolución muy rápidas, como la disolución de óxidos iónicos en un medio fuertemente ácido.

2) reacciones lentas de un óxido de un metal muy reactivo en contacto con una solución del medio agresivo muy diluida.

Si la reacción va acompañada de la formación de una capa pasiva de una fase secundaria, se cumple a veces la ley parabólica de velocidad, ecuación (16). Esta ecuación implica control a través de un espesor creciente de capa pasiva de coeficiente de difusión constante.

$$f = R_{pb} t^{1/2} \quad ; \quad \frac{df}{dt} = \frac{1}{2} R_{pb} t^{-1/2} \quad (16)$$

El régimen de la *contracción geométrica de volumen* se cumple cuando la velocidad de penetración k (cm s^{-1}) es constante, y el área específica S_e varía por el cambio de tamaño de las partículas reaccionantes; se origina un perfil desacelerado. El modelo cinético que describe este tipo de comportamiento permite ajustar los datos experimentales a una recta en la expresión:

$$1-(1-f)^{1/3} = 3 k S_{co} \delta t; \quad -\frac{dr}{dt} = k \quad (17)$$

donde δ es la densidad y r es el radio de las partículas.

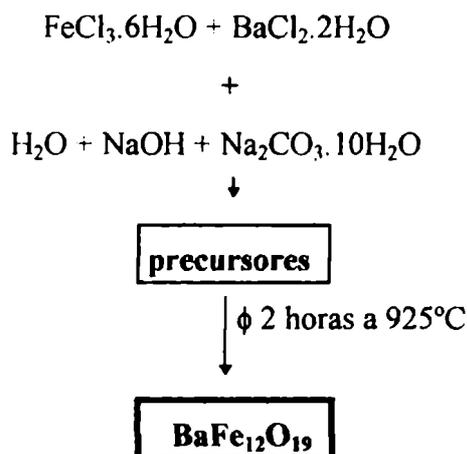
Para que se cumpla la ecuación (17) es necesario suponer ciertas condiciones:

- a) las partículas se disuelven isotrópicamente.
- b) el número de partículas se debe mantener constante durante todo el proceso de disolución (lo que implica partículas monodispersas).
- c) la velocidad de disolución por unidad de área superficial debe ser constante, por lo que se requiere una fuerza impulsora constante durante la disolución.
- d) en rigor, la deducción de la ecuación (17) se basa en la suposición de partículas esféricas. En la práctica [95], las desviaciones debidas al incumplimiento de esta suposición suelen ser pequeñas, al menos en los estadios primeros de la reacción.

IV-2 Parte experimental

IV-2.1 Preparación y caracterización de las muestras

Dado que esta parte del estudio se llevó a cabo en paralelo con el desarrollo del procedimiento de síntesis que se describió en el Capítulo II, las muestras de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ utilizadas en la mayoría de las experiencias de disolución se prepararon por vía húmeda, siguiendo la técnica de Ross [41, 42], a partir de soluciones de FeCl_3 (0,75 M) y de BaCl_2 (0,068 M) con una relación molar Fe:Ba de 11:1, que se agregan a una solución 6,25 M de NaOH con Na_2CO_3 en concentraciones del orden de 0,6 M. El método se puede esquematizar según:



El precipitado fue lavado rápida y cuidadosamente con agua destilada, secado a 80°C durante 4 horas y luego calcinado a 925°C durante 2 horas.

También fueron estudiadas algunas muestras preparadas por nuestro método, en experimentos que se describen detalladamente más adelante.

Las muestras preparadas fueron caracterizadas por análisis químico, microfotografías, difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y determinación de área superficial.

-- las determinaciones de la composición química de las muestras y soluciones se realizaron por espectroscopía de emisión atómica en plasma inductivo (ICP). El límite de detección para Ba^{2+} es de 0,1 ppm. El Fe^{3+} disuelto fue analizado por espectrofotometría visible, midiendo la absorbancia del complejo coloreado 2,4,6-tripiridil-s-triazinahierro(II) a 593 nm [96]. Este método tiene alta sensibilidad ($\epsilon = 23000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

-- los diagramas de difracción de rayos X se midieron en un difractómetro RIGAKU 0-20; se trabajó con la línea CuK_α $\lambda=0,54\text{nm}$.

-- los espectros Mössbauer se midieron en el modo transmisión, usando un equipo ELSCINT en el método de aceleración constante.

-- las microfotografías se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips.

-- las determinaciones del área superficial mediante la técnica BET de volumen estático se hicieron en un equipo Accusorb 2100E [97].

Mientras que el precursor no calcinado es amorfo, el difractograma del sólido calcinado coincide con el patrón de rayos X 27-1029 correspondiente a la hexaferrita de bario.

Las microfotografías electrónicas de barrido (Fig. 3) muestran partículas de tamaño variado entre 1-10 μm , y de formas variadas.

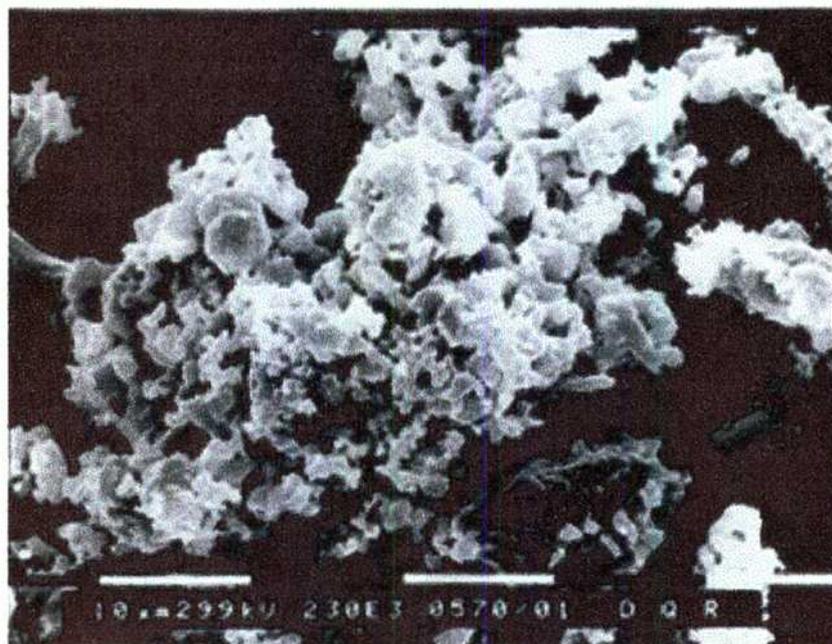


Fig. 3 Muestra de hexaferrita de bario sintetizada por coprecipitación química según la técnica de Ross [41, 42]. El tamaño y la forma de las partículas es variado.

El espectro Mössbauer fue el característico de la hexaferrita de bario. El mismo se muestra y se discute en la Sección IV-5.2.1 (Fig. 17 trazo violeta). El análisis químico de la muestra disuelta en HCl concentrado y realizado por espectroscopía de

absorción atómica indica una relación molar Fe:Ba de 12:1. El área superficial de la muestra de hexaferrita de bario empleada en estos experimentos fue de $5,7 \pm 0,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

IV-2.2 Experimentos de disolución

Los experimentos de disolución se realizaron a pH constante y tiempos relativamente cortos (hasta 44 horas). Se emplearon recipientes de vidrio al borosilicato con tapa de teflon, termostatizados a $298 \pm 0,3 \text{ K}$. Durante cada experimento el pH se mantuvo constante por adición de solución valorada de HCl con un titulador automático Tritino DMS 716 operado en el modo pH-estático.

Se suspendieron 30 - 32 mg de hexaferrita de bario en 100 ml de solución 0,1M de KCl cuyo pH correspondía al del experimento de disolución. Esta proporción equivale a una concentración aproximada de la hexaferrita en disolución total de $2,7 \times 10^{-4} \text{ M}$. La concentración inicial en área superficial del sólido en cada experimento fue del orden de $0,17 \text{ m}^2 \text{ dm}^3$.

Las partículas se mantuvieron en suspensión mediante agitación magnética con un agitador revestido en teflon. Debido al carácter magnético de las partículas, se observó que éstas se adherían parcialmente al agitador durante los experimentos que se realizaron a valores de pH mayores que 4. Sin embargo, este fenómeno no pareció modificar los resultados de las mediciones. Se retiraron alícuotas en intervalos de tiempo prefijado, se las filtró a través de una membrana de porosidad $0,2 \mu\text{m}$, y se reservaron los líquidos filtrados para el análisis químico.

En algunos experimentos a tiempos largos se conservaron los sólidos filtrados para ser observados por microscopía electrónica de barrido y EDAX.

Se realizaron experimentos complementarios en otras condiciones experimentales (a tiempos más largos, con mayor relación masa/volumen, y fijando únicamente el pH inicial), para estudiar las características de los sólidos residuales por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer (Sección IV-3).

IV-3 Resultados y Discusión

La Fig. 4 muestra la evolución temporal del número de moles de ácido consumidos por unidad de área superficial para diferentes valores de pH. Los perfiles muestran que la velocidad de disolución aumenta a medida que se incrementa la acidez del medio.

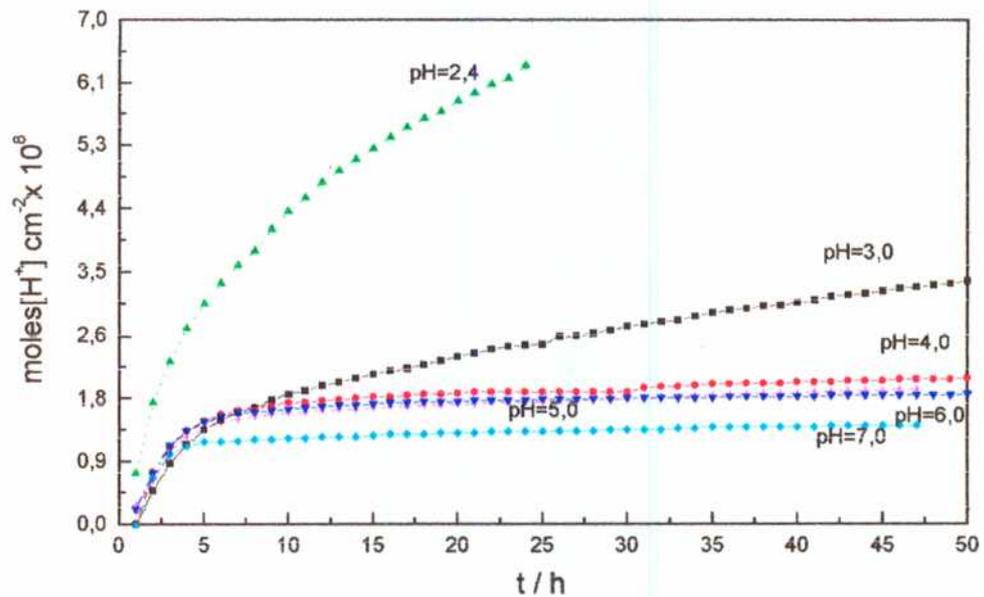


Fig. 4 Consumo de ácido en función del tiempo para diferentes valores de pH.

Los perfiles de la figura anterior indican un proceso desacelerado. Para interpretar los resultados experimentales se transformaron los consumos de ácidos en fracciones de disolución mediante la ecuación:

$$f = \frac{(n_H)_t}{(n_H)_\infty} \quad (18)$$

donde $(n_H)_t$ y $(n_H)_\infty$ son los moles de ácido consumidos a tiempos t e infinito respectivamente; $(n_H)_\infty$ fue calculado usando la estequiometría de la disolución congruente y la masa del sólido. Se calcularon las fracciones consumidas y se graficaron en función del tiempo (Fig. 5). Si el proceso puede describirse como una disolución donde la contracción de volumen de las partículas es el origen de la desaceleración, deberíamos obtener una recta al graficar $1-(1-f)^{1/3}$ en función del tiempo, al menos para cierto intervalo de valores de f . La Fig. 5 demuestra por lo tanto que este régimen cinético no se cumple.

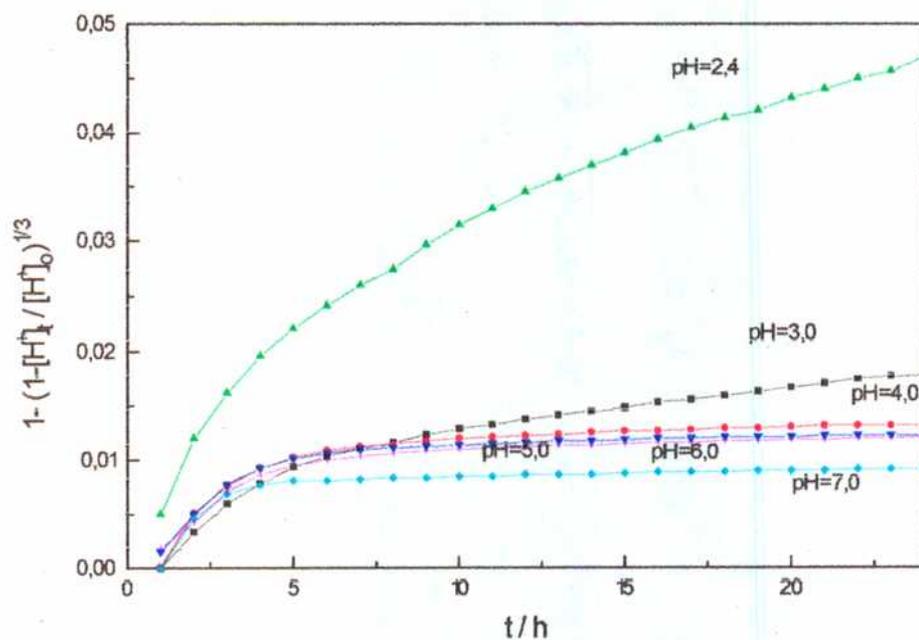


Fig. 5 Función de la fracción de ácido consumido (que según el modelo de contracción de volumen debería ser función lineal del tiempo) en función del tiempo.

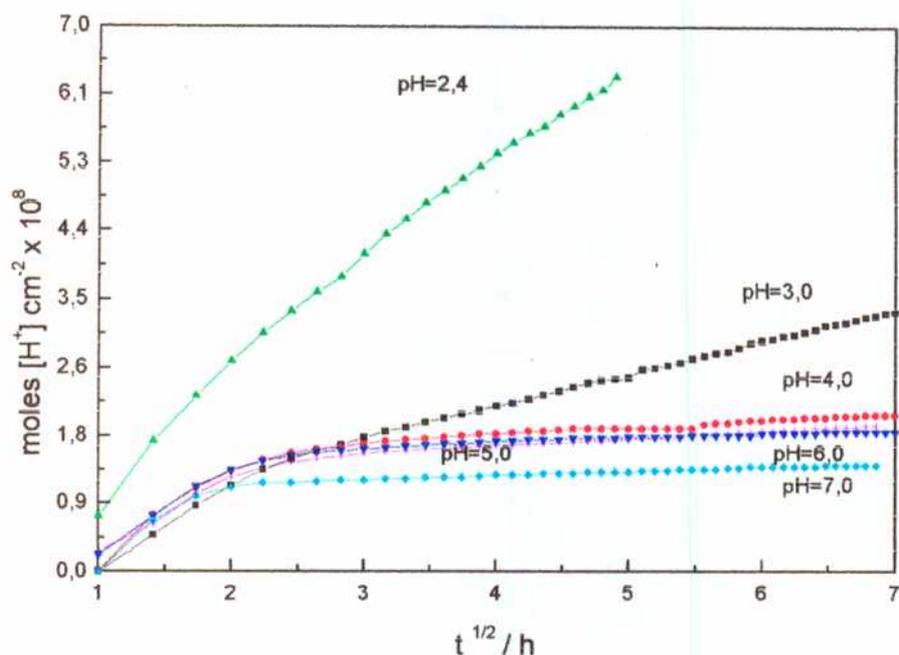


Fig. 6 Consumo de ácido en función de la raíz del tiempo. Modelo difusional.

Para analizar si el proceso de disolución cumple con la ley más sencilla de tipo difusional, con control por difusión a través de una capa de espesor creciente de productos de reacción, se grafican los datos en función de la raíz cuadrada del tiempo (Fig. 6). Se puede observar que tampoco se cumple un régimen parabólico. Sólo en los medios más ácidos existe una tendencia a una relación lineal entre n_{H^+} y $t^{1/2}$.

Los valores de $[H^+]_{\text{cons.}} = f(t)$ de la Fig. 4 pueden relacionarse, directamente con las concentraciones de Ba(II) y de Fe(III), si la disolución es congruente, o con la del Ba(II), si éste es el único catión liberado en solución. Para conocer el tipo de disolución es necesario medir los perfiles de $[Ba^{2+}]_{\text{dis}}$ y de $[Fe^{3+}]_{\text{dis}}$ en función del tiempo. Las fracciones de Ba(II) y de Fe(III) en función del tiempo de disolución, para diferentes valores de pH se presentan en las Figs 7 y 8, que permiten apreciar el comportamiento marcadamente diferente de ambos iones.

Se observa una rápida disolución inicial de Ba(II) independiente del pH, seguida de una zona lineal que lentamente se vuelve desacelerada y cuya pendiente disminuye al aumentar el pH. La rápida subida se explica por el intercambio iónico entre Ba^{2+} y H^+ de la solución; la cantidad de iones Ba^{2+} disueltos son los que corresponden a una capa de espesor ≈ 15 nm. Durante la etapa inicial no se disuelve hierro (ver Fig. 8); la fracción de hierro disuelto es aproximadamente proporcional al tiempo, con pendientes mayores en medios más ácidos.

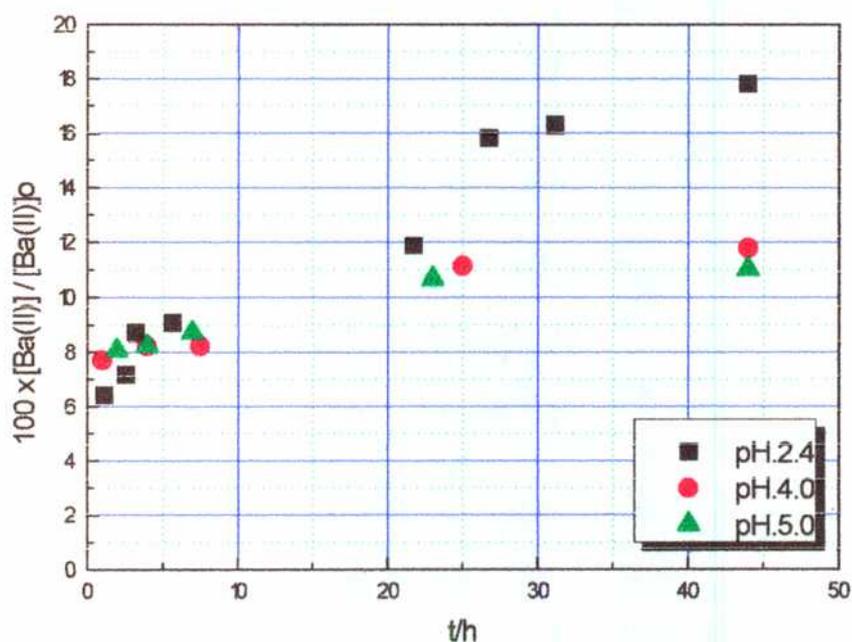


Fig. 7 Fracción de Ba(II) disuelta en función del tiempo.

A tiempos mayores se disuelve el Fe(III) y sigue saliendo Ba(II). Si se generara una capa de espesor constante, a tiempos largos las dos velocidades se igualarían. Para comparar el comportamiento de ambos iones, en la Fig. 9 se muestra la evolución de las fracciones de Ba(II) y Fe(III) durante la disolución de la $BaFe_{12}O_{19}$ a $pH = 4,0$, $T = 298$ K, $I = 0,1$ M. La Fig. 9 muestra la marcada incongruencia de la disolución; la velocidad

de lixiviación del Ba(II) es claramente mayor que la del Fe(III). El grado instantáneo de incongruencia, medido por la relación $\left(\frac{d[Ba]}{dt} / \frac{d[Fe]}{dt}\right)$ varía con el tiempo, pero nunca llega al valor previsto por la disolución congruente (1:12). La Fig.10, que grafica la relación (moles de Fe(III) / moles Ba(II)) extraídos en función del tiempo para dos valores diferentes de pH, muestra incongruencia de la disolución aún a pH 2,4 donde la relación de moles Fe/Ba es muy inferior al valor teórico de 12.

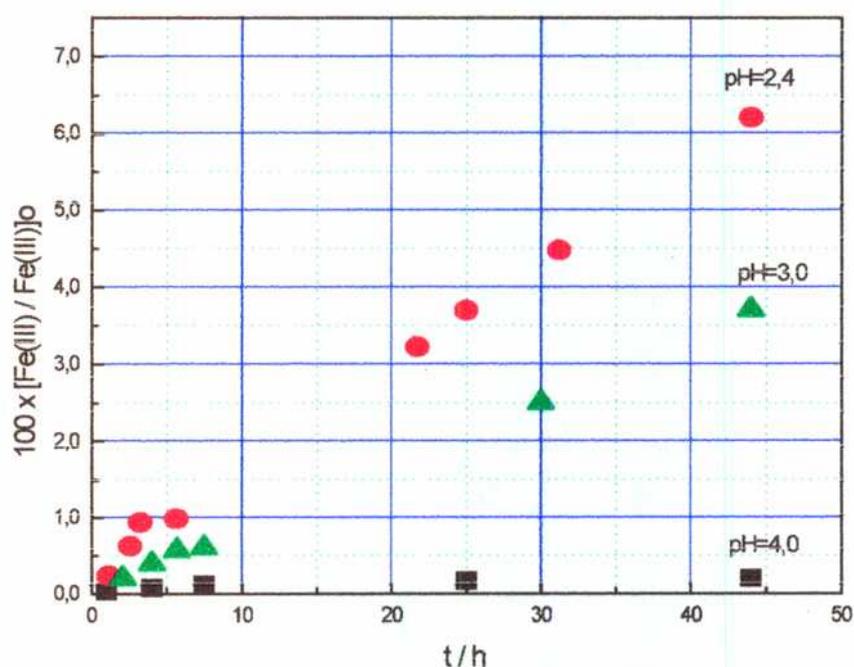


Fig. 8 Fracción de Fe(III) disuelta en función del tiempo de disolución.

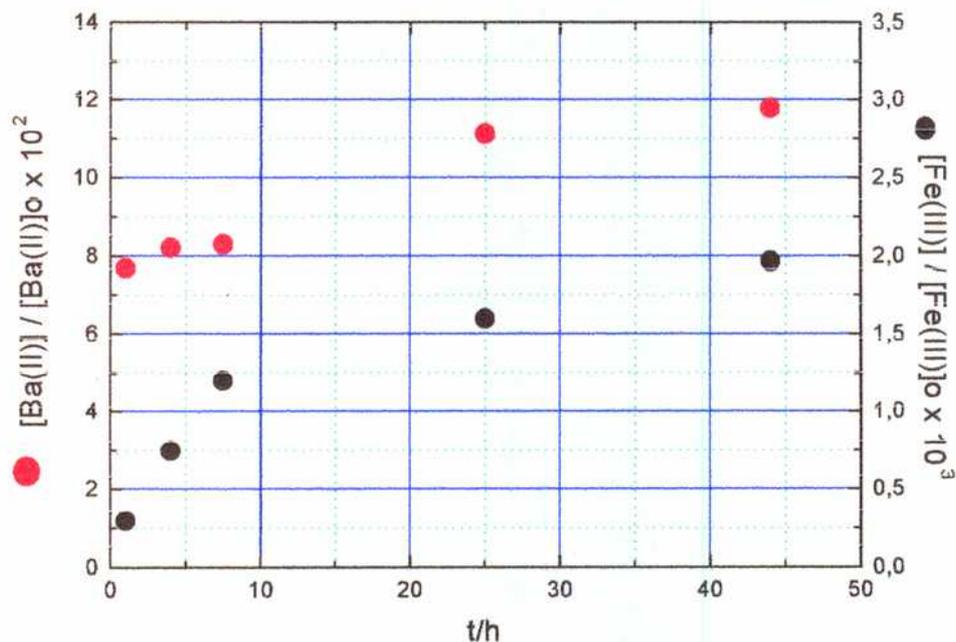


Fig. 9 Evolución de Ba(II) y Fe(III) durante la disolución de $BaFe_{12}O_{19}$ a $pH = 4,0$. Nótese las diferentes escalas empleadas para la ordenada.

El comportamiento de la hexaferrita de bario depende fuertemente del pH. En el intervalo $2,4 \geq pH \geq 4,0$, las cantidades disueltas de Fe^{3+} y de Ba^{2+} aumentan con el tiempo, aún cuando lo hacen con distinta velocidad. En el intervalo $4,0 \geq pH \geq 7,0$, las curvas de disolución se frenan fuertemente a tiempos largos (ver Fig. 4).

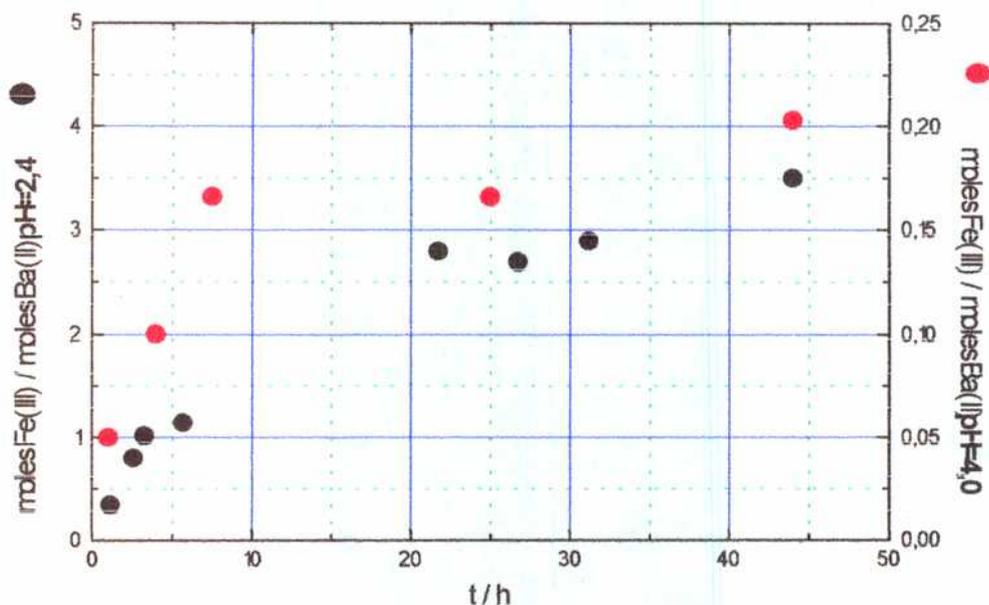
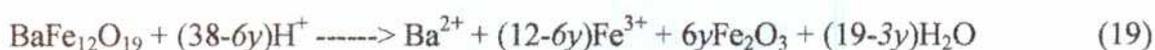


Fig. 10 Relación n_{Fe}/n_{Ba} extraídos durante la disolución a $pH=2,4$ y $pH=4,0$. La marcada diferencia en la relación del nº de moles extraídos nos sugieren que la velocidad de salida del $Fe(III)$ es muy dependiente de pH .

La estequiometría de la disolución va variando con el tiempo. En la ecuación (19),



y cambia con el tiempo. La Fig. 11 muestra un gráfico de los moles de ácido consumidos en función de la suma de los moles de $Ba(II)$ y $Fe(III)$ extraídos a $pH 2,4$. El nº de moles ($Fe^{3+} + Ba^{2+}$) en solución estará entre los valores correspondientes a una disolución congruente y a la lixiviación de bario. Para la lixiviación de Ba^{2+} exclusivamente $n_{Ba^{2+}} = 2n_{H^+}$ ($n_{Fe^{3+}} = 0$). Para la disolución congruente de $BaFe_{12}O_{19}$, $[n_{H^+}/(n_{Ba^{2+}} + n_{Fe^{3+}})] = \frac{38}{13}$. Cualquier situación intermedia dará pendientes entre 2 y 38/13. La Fig. 11, que muestra los resultados obtenidos a $pH 2,4$, sugiere por

extrapolación un consumo de ácido original que no está asociado a la disolución. Dicho consumo es del orden de 50-70 $\mu\text{mol m}^{-2}$, valor demasiado elevado [88] para ser atribuido a la adsorción de protones. Los orígenes de la discrepancia pueden ser varios: la imprecisión relativamente elevada de las mediciones de bario disuelto, un incremento del área superficial por rotura de agregados, o la disolución de pequeñas cantidades de impurezas alcalinas (como NaOH). De cualquier manera la adsorción de protones contribuye sin duda a ese valor, y genera una densidad de carga superficial σ , positiva que debe ser del orden de

$$\sigma = \mathfrak{F} \frac{n_{H^+}}{mS_e} = 1-10 \mu\text{mol m}^{-2} \quad (20)$$

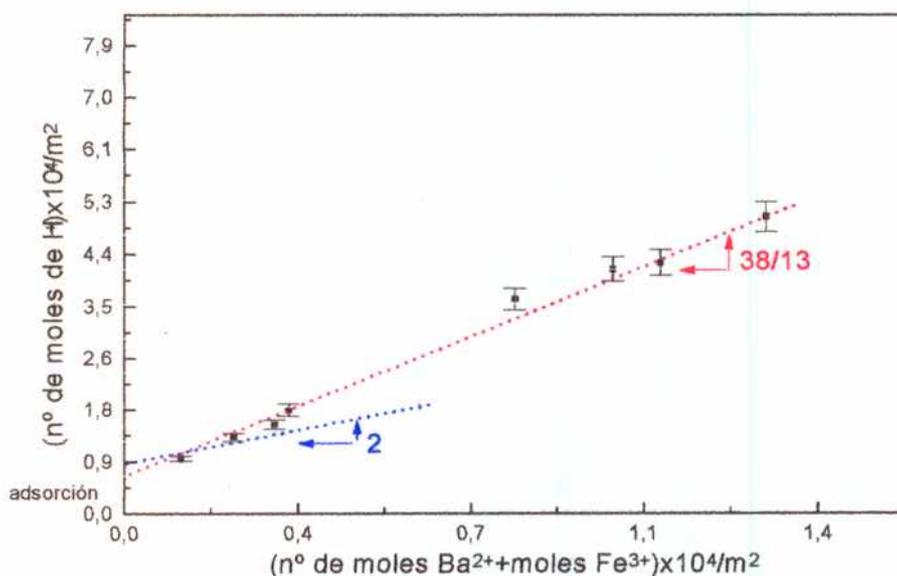


Fig. 11 Moles de ácido consumidos vs los moles de Fe y Ba extraídos. Se indican las pendientes de las rectas: a) lixiviación de Ba y b) disolución congruente.

Los primeros puntos de la Fig. 11 sugieren una pendiente próxima a 2. Por ejemplo, la recta de cuadrados mínimos que une los tres primeros puntos tiene una pendiente de 2,2. Este valor coincide con el hecho ya descrito (Figs. 7 y 8) de la lixiviación inicial de BaO, casi sin disolución de Fe. A tiempos suficientemente largos, la pendiente queda dominada por la disolución del componente mayoritario (Fe_2O_3). En la Fig. 11 se ha marcado la pendiente correspondiente a la disolución estequiométrica (12 Fe por cada Ba), pero cualquier relación $n_{\text{Fe}}: n_{\text{Ba}}$ superior a 4:1 da la misma pendiente dentro de un 20 % de error.

Este comportamiento se observa para todos los valores de pH explorados. La cantidad de Fe(III) extraído a valores más bajos de pH es mayor, como cabe esperar si la solubilidad del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ limita la cantidad de hierro disuelto.

Para obtener valores de la velocidad inicial (R_0) de disolución del Fe(III) para diferentes valores de pH, se analizaron los valores de número de moles disueltos por unidad de área durante las primeras 8 horas. Se trazaron las rectas extrapolando a tiempo cero, y se obtuvo la Fig. 12. Los valores obtenidos indican una fuerte dependencia con pH de las velocidades iniciales. No se pudieron realizar mediciones de Fe(III) inicial disuelto a valores de $\text{pH} > 4,0$, por limitaciones del método experimental para determinar Fe(III) en solución.

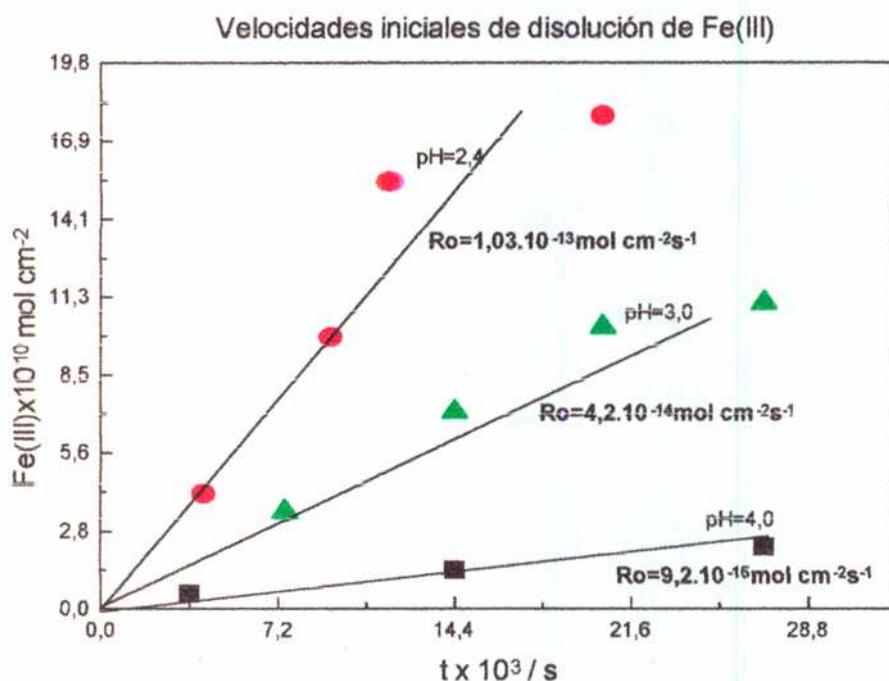


Fig.12 Velocidades iniciales (R_o) para las primeras ocho horas de disolución para $pH=2,4$; $pH=3,0$ y $pH=4,0$

La Fig. 13 presenta $\log R_o$ en función de pH . Los tres puntos disponibles definen una recta de pendiente 0,67. Si bien se han informado valores experimentales mayores para la disolución de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por ácidos minerales [88], el orden 0,67 es muy típico de una gran cantidad de estudios de disolución de óxidos mixtos metálicos. En términos del modelo de Vermilyea, modificado por Diggle, este orden puede atribuirse a que la etapa controladora de la velocidad está relacionada con la transferencia del catión hacia la solución [88].

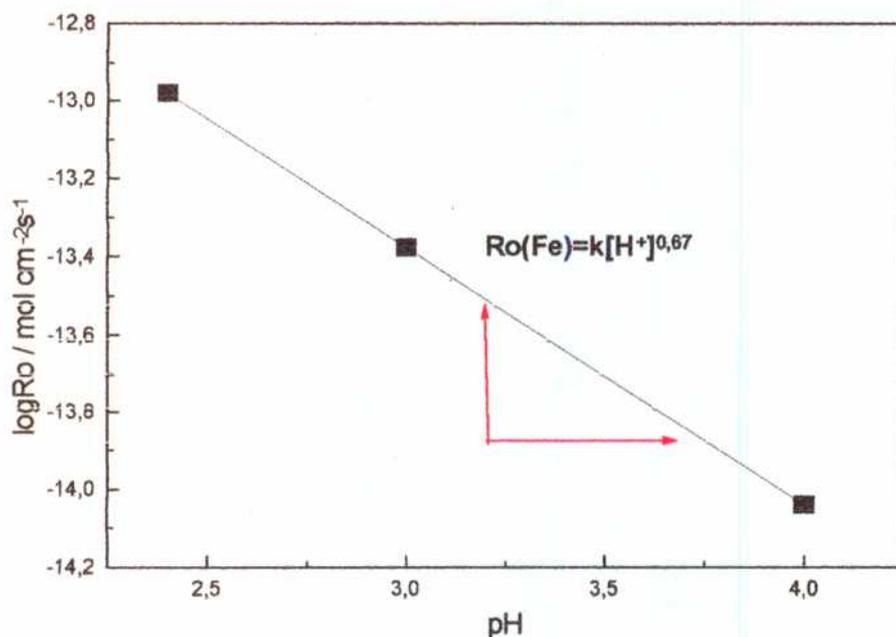


Fig. 13 Dependencia de la velocidad inicial de Fe(III) con el pH.

Comparando las Figs 7 y 12 podemos notar que la dependencia de $R_o(\text{Ba})$ con el pH es difícil de evaluar, por la marcada importancia de la lixiviación instantánea. A tiempos mayores, la velocidad a pH 2,4 es mayor que a pH 4 o 5 (éstas dos son iguales dentro del error experimental), pero la información sugiere una influencia poco marcada. La dependencia con el pH de $R_o(\text{Ba})$ sugiere una etapa rápida de intercambio iónico (espesor intercambiado $\approx 15 \mu\text{m}$) seguida por una etapa de disolución a través de una capa de óxido de hierro, cuyo espesor y reactividad depende del pH (y probablemente de grado de disolución).

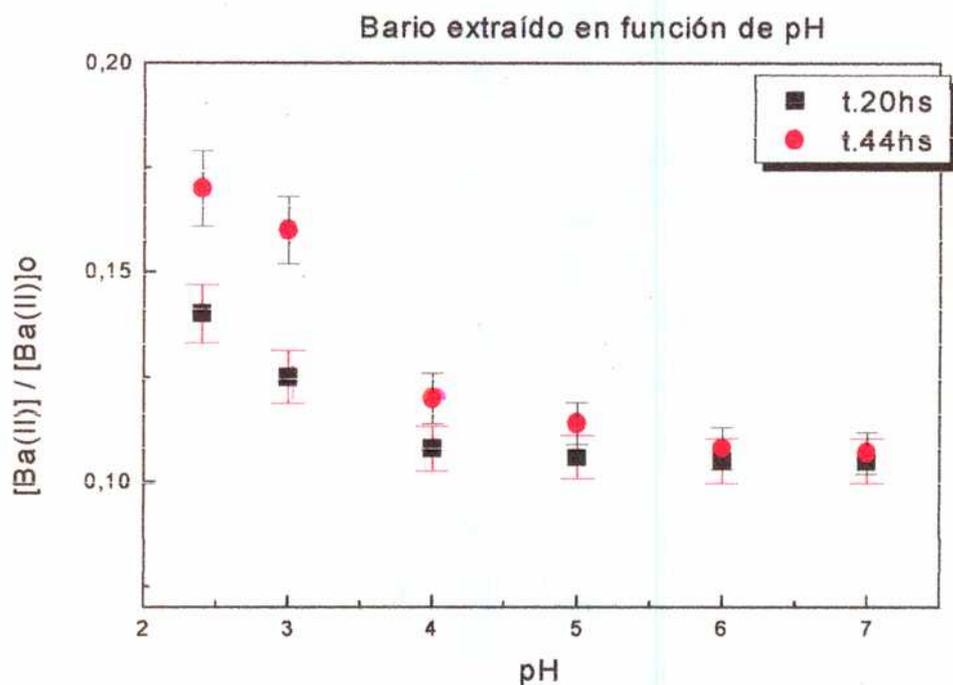


Fig. 14 Evolución de la fracción de Ba(II) extraída en función del pH para dos tiempos de disolución..

La Fig. 14 muestra la dependencia con el pH de la fracción de Ba(II) lixiviada para dos tiempos de reacción fijos. Cuando a $\text{pH} > 4,0$, las velocidades de disolución de Fe(III) son notablemente pequeñas, y la fracción de bario lixiviada se estabiliza en alrededor del 10 %. Los experimentos realizados no nos permiten concluir acerca del tipo de pasivación que ejerce el Fe(III) sobre el sólido remanente, que puede deberse a una disolución seguida de reprecipitación o una reestructuración de la superficie expuesta después de la salida del Ba(II).

La Fig. 8 muestra que a pH 4,0, para 44 hs de reacción, la fracción de hierro disuelto es del orden del 0,2 %. Para $\text{pH} \geq 4,0$ y $t = 20$ ó 44 horas, esta fracción es aun menor. Se puede por lo tanto concluir que la lixiviación de un 10 % del bario no va acompañada de una disolución neta de hierro.

Los valores del Fe(III) hallados en solución a tiempos largos entre pH 3 y 7 pueden interpretarse como valores de equilibrio para la disolución de un óxido hidroso; en efecto, la Fig. 15 muestra que los valores absolutos se encuentran entre los de solubilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (cristalino) y del $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (amorfo) [88] y que las dependencias con el pH son similares. La Fig. 15 muestra los valores experimentales de $[\text{Fe}^{3+}]$ en solución para un tiempo de reacción de 44 horas. Las mediciones corresponden a $T = 298\text{K}$; $I = 0,1$.

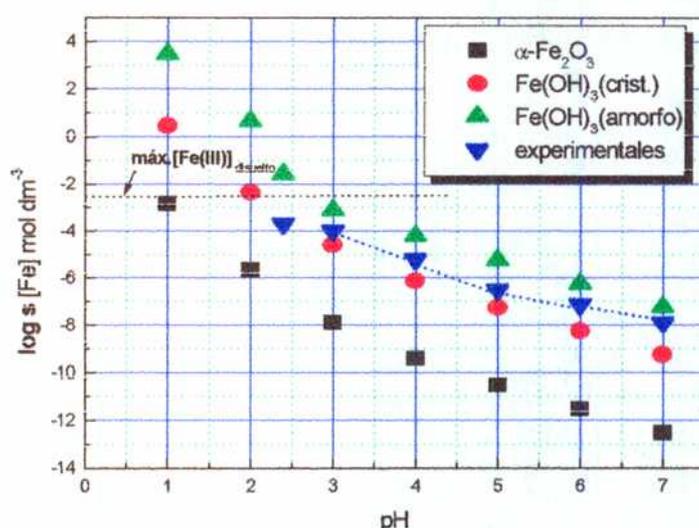


Fig. 15 Comparación de la dependencia de la solubilidad del $\text{Fe}(\text{III})_T$ para diferentes fases sólidas en función de pH (■, ●, ▲) con la dependencia de la concentración encontrada experimentalmente después de 44 horas de ataque a la hexaferrita de bario.

El valor a pH 2,4 se desvía de la correlación (adviértase la escala logarítmica), lo que sugiere que el tiempo de reacción (44 horas) no fue suficiente para alcanzar los valores elevados esperables de solubilidad. En el gráfico se indica el valor de concentración máxima para el Fe(III) en solución si la disolución fuera completa. En el mismo gráfico se indican los valores de solubilidad del Fe(III) a partir de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorfo) calculados para $T = 298\text{K}$, $I = 0$ con datos extraídos de la Ref. [88].

IV-4 Caracterización de nuevas fases sólidas durante la disolución

En el Capítulo II se presentó el diagrama de fases del sistema BaO-Fe₂O₃, y se mencionó la existencia de otros óxidos mixtos además de la hexaferrita. Dichos óxidos pueden formarse en el curso de las reacciones de estado sólido (especialmente BaFe₂O₄) y es de importancia conocer su comportamiento frente al ataque ácido; este tema es tratado en este Capítulo IV-7. Por otro lado, es también importante determinar si, en el curso del ataque ácido a la hexaferrita, pueden formarse otras fases. En realidad, la hexaferrita es la fase mixta conocida de menor relación Ba:Fe, y dada la alta solubilidad del bario, el empobrecimiento asociado conduce a óxidos férricos puros. Sin embargo, se mencionó en la introducción que en ciertos casos la acumulación de un catión en la región interfacial puede conducir a la formación de nuevas fases. Como la solución va enriqueciéndose en bario, esta posibilidad debe analizarse. Para ello, se hicieron algunos estudios para caracterizar las nuevas fases sólidas que podían aparecer en el sólido residual durante la disolución de la hexaferrita de bario. Las técnicas empleadas en estos experimentos fueron difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

IV-4.1 Parte experimental

IV-4.1.1 Muestras

Estos experimentos se realizaron muestras pulverulentas de BaFe₁₂O₁₉ preparadas por dos métodos:

- técnica de Ross [42] (esquema de IV-2.1.1)
- nuestro método (descripción en Capítulo II)

Ambos métodos convergen en la preparación de muestras de tamaño homogéneo, pero nuestro método conduce a la obtención de partículas de menor tamaño discretamente aglomeradas ($< 0,4 \mu\text{m}$). Se trabajó con muestras monofásicas bien caracterizadas por difracción de rayos X y el análisis químico correspondiente.

IV-4.1.2 Experimentos de disolución

Las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los experimentos fueron: pH inicial prefijado, elevada relación masa/volumen, temperatura constante (se controló la temperatura mediante un baño termostatzado a 25°C) y agitación esporádica.

Para ello, se suspendieron las muestras en una solución de KCl (0,1M), fuerza iónica fija, y se ajustó el pH al valor deseado mediante el agregado de soluciones concentradas de HCl o de K(OH). Las disoluciones de pH 0,5 se prepararon disolviendo aproximadamente 80 mg de sólido en 100 ml de solución (suspensiones $\sim 8 \times 10^{-4}$ M). Las disoluciones de pH 7,0, 8,0 y 2,0 se prepararon disolviendo aproximadamente 1g en 150 ml ($\sim 10^{-2}$ M).

Al cabo del tiempo fijado (7-16 días), se filtraron las suspensiones a través de filtros de $0,2 \mu\text{m}$; los sólidos se lavaron con acetona y se secaron a 50°C por dos horas. El sólido seco se analizó por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer. Las soluciones residuales se analizaron químicamente (Fe y Ba por técnicas ya descritas).

Las muestras empleadas, el tiempo de reacción y el pH inicial para cada experimento se indican de la siguiente forma: R(t; pH) o S(t; pH), donde R representa hexaferrita obtenida por el método de síntesis según técnica de Ross [42], y S a la sintetizada por nuestro método (Capítulo II).

IV-4.2 Resultados

IV-4.2.1 Rayos X y Mössbauer

a) Difractogramas de rayos X.

La Fig. 16 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras R antes y después de someterse a pH 2,0 durante 7 días. [R(0; -) y R(7; 2,0)], las diferencias entre ambos pueden atribuirse simplemente a la diferente estadística de la recolección de datos (mayores intensidades en la muestra R(0; -)); puede haber una cierta influencia de la textura de la muestra. Los difractogramas correspondientes a las otras muestras presentan características similares; no se detecta otra fase diferente a la de la hexaferrita original en ninguno de ellos.

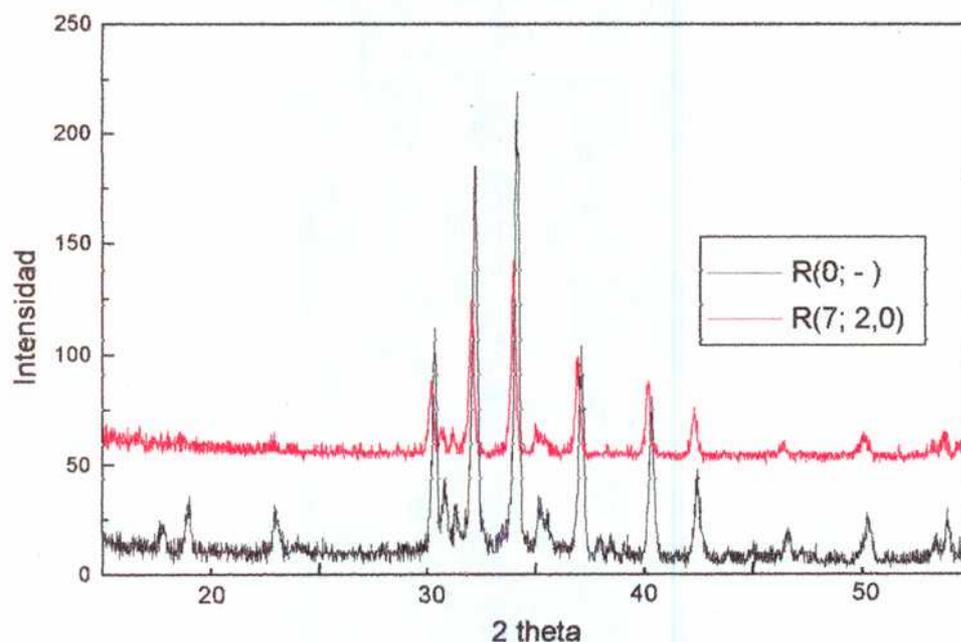


Fig. 16 Difractogramas de la muestra de polvos de hexaferrita de bario empleada en los experimentos de disolución antes R(0; -) y después de permanecer a pH 2,0 durante 7 días R(7; 2,0).

b) Espectroscopía Mössbauer

Algunos de los espectros Mössbauer experimentales (sin los ajustes correspondientes) se muestran en la Fig. 17.

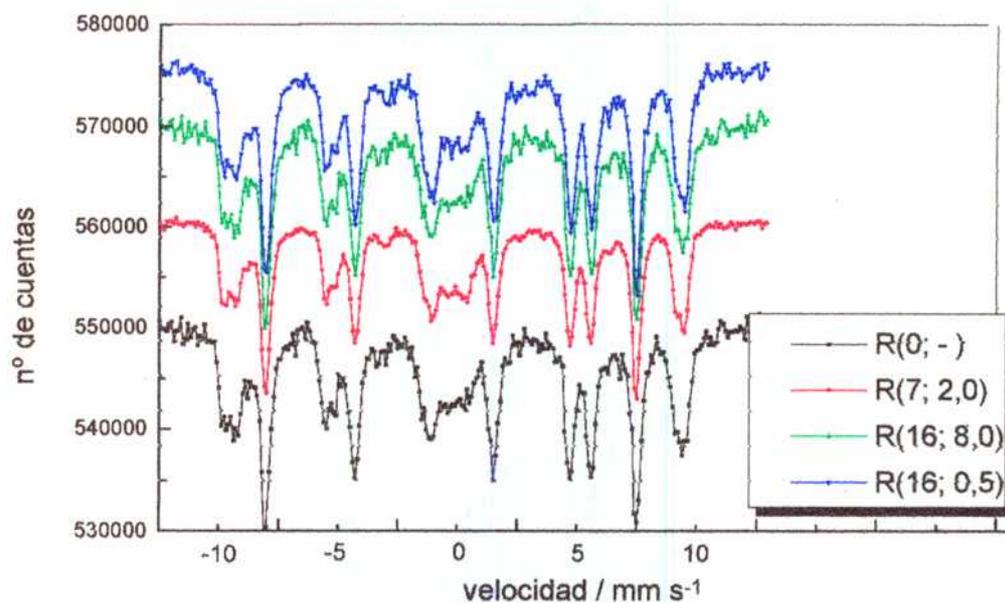


Fig. 17 Espectros Mössbauer de algunas de las muestras lixiviadas.

La Tabla 4 muestra los parámetros Mössbauer de la muestra original y de las atacadas por soluciones de diferentes valores de pH durante tiempos distintos. La población de cada una de los sitios en cada muestra fue calculada como antes, en base a las áreas relativas de los correspondientes picos Mössbauer.

Tabla 4

Muestra	sitio	(H _r ±0,2) /T	(I.S.±0,03) /mm s ⁻¹	(QS±0,02) /mm s ⁻¹	%Area	n°Fe/ sitio
R(0; -) (dob. 10%)	12k	41,3	0,24	0,41	51,2	6,1
	4f ₂	51,3	0,29	0,18	16,3	2,0
	4f ₁	48,8	0,18	0,21	19,1	2,3
	2a	50,8	0,26	0,07	7,1	0,9
	2b	40,1	0,17	2,18	6,3	0,8
R(7; 7,0) (dob. 10%)	12k	41,3	0,24	0,41	52,0	6,2
	4f ₂	51,2	0,29	0,18	15,0	1,8
	4f ₁	48,8	0,18	0,21	19,8	2,4
	2a	50,8	0,26	0,07	7,6	0,9
	2b	40,1	0,17	2,19	6,0	0,7
R(16; 8,0) (dob. 7,8%)	12k	41,4	0,24	0,41	49,2	5,9
	4f ₂	51,7	0,27	0,22	14,6	1,8
	4f ₁	48,8	0,18	0,21	16,4	2,0
	2a	50,8	0,26	0,09	11,0	1,3
	2b	40,4	0,15	2,22	9,0	1,1
R(7; 2,0) (dob. 10,5%)	12k	41,4	0,24	0,42	50,0	6,0
	4f ₂	51,7	0,23	0,21	17,0	2,0
	4f ₁	48,8	0,14	0,21	18,0	2,0
	2a	50,8	0,26	0,09	8,0	1,0
	2b	40,4	0,15	2,19	7,0	0,8
R(16; 0,5)	12k	41,4	0,24	0,42	52	6,2
	4f ₂	51,7	0,23	0,21	15,1	1,8
	4f ₁	48,8	0,13	0,22	17,0	2,0
	2a	50,8	0,26	0,09	9,1	1,1
	2b	40,4	0,15	2,19	6,8	0,9
S(0; -) (sin dob.)	12k	41,5	0,24	0,41	49,3	5,9
	4f ₂	51,7	0,25	0,21	15,7	1,9
	4f ₁	48,8	0,18	0,21	18,0	2,2
	2a	50,8	0,26	0,09	9,7	1,2
	2b	40,6	0,15	2,19	7,5	0,9
S(8; 0,5)	12k	41,5	0,24	0,41	49,3	5,9
	4f ₂	51,6	0,25	0,21	15,7	1,9
	4f ₁	48,8	0,18	0,21	18,0	2,2
	2a	50,8	0,26	0,09	9,8	1,1
	2b	40,3	0,15	2,19	7,0	0,8

Parámetros Mössbauer de las muestras atacadas por soluciones de diferentes pH y a tiempos distintos. Las muestras R presentaban un pequeño doblete central posiblemente por la contribución de partículas pequeñas que desaparece por ataque en medio fuertemente ácido R(16; 0,5).

IV-4.2.2 Concentraciones de Fe(III) y Ba(II) en las soluciones

Como era de esperar, en los ataques alcalinos la remoción de hierro fue casi despreciable, y la remoción del bario fue del orden del 10 % (en acuerdo con los resultados presentados antes).

En los tratamientos más energéticos (soluciones ~ 0,3 M de ácido clorhídrico, con un tiempo de contacto de 16 días) se llegó a solubilizar el 30 % del hierro y el 40 % del bario. La Tabla 5 muestra los resultados.

Tabla 5

Muestra	% de Fe(III) _f extraído	% de Ba(II) _f extraído
R(7; 7,0)	< 10 ⁻² %	≈ 10 %
R(16; 8,0)	< 10 ⁻² %	≈ 10 %
R(7; 2,0)	≈ 9 %	≈ 20 %
R(16; 0,5)	≈ 30 %	≈ 40 %
S(8; 0,5)	≈ 20 %	no se midió

Fe(III) y Ba(II) disueltos al finalizar los experimentos; los tiempos de reacción son los indicados por el primer número entre paréntesis en la identificación de la muestra.

Puede verse que en estas condiciones, el proceso es básicamente una remoción del 10 % del bario, seguida de una disolución eminentemente congruente. Este resultado no contradice nuestra discusión anterior, ya que los valores son sólo aproximados y además las condiciones de ataque mucho más drásticas.

IV-4.3 Discusión

Los experimentos realizados cubrieron una gama muy amplia de casos, que van desde el escaso ataque y elevada relación $[Ba]_{dis.}/ [Fe]_{dis.}$ (a pH altos) hasta alto porcentaje de disolución y relaciones $[Ba]_{dis.}/ [Fe]_{dis.}$ del orden de 1:9 (pH bajo, largos tiempos de reacción). Sin embargo, los difractogramas de rayos X no detectaron otra fase sólida. Los espectros Mössbauer tampoco detectaron otra fase ni fueron útiles para detectar modificaciones en el grado de coordinación de los Fe de los diferentes sitios que se debería traducir en una variación en la población de sitios relacionada con las características del ataque. Las fluctuaciones obtenidas en los valores experimentales están dentro del error del método de ajuste empleado. La interpretación de los resultados se puede realizar a través de modelos de disolución como los de las Figs 18 y 19.

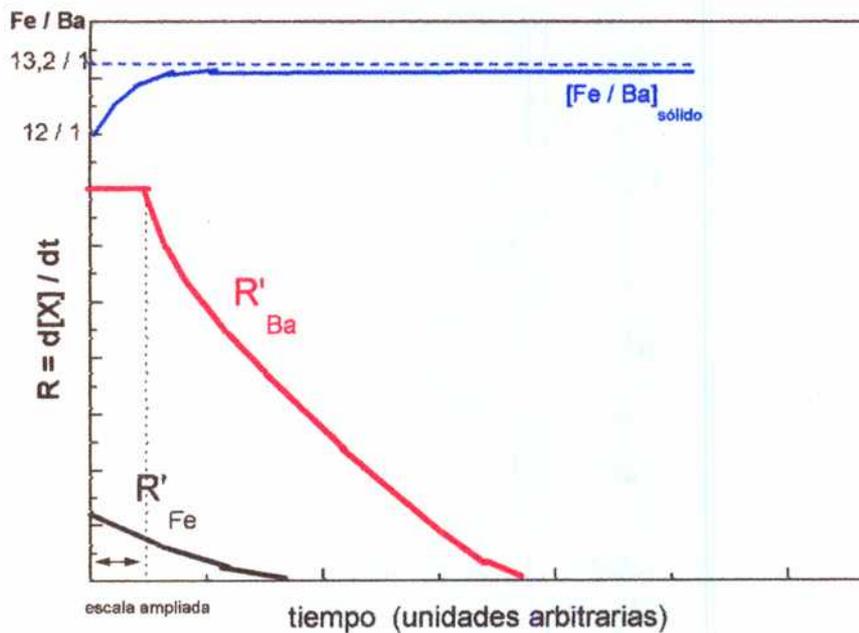


Fig. 18 Esquema de disolución de la hexaferrita en soluciones $pH > 4,0$. Se considera para el Ba un modelo difusional y una fracción de disolución máxima de 0,10 aproximadamente.

En los medios poco ácidos, el ataque es sólo superficial, caracterizado por una rápida cesión de iones Ba(II) a la solución ($\approx 10\%$). La disolución de los iones Fe(III) es más lenta, y tiende rápidamente a cero por la escasa solubilidad del $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La velocidad de disolución del Ba(II) también disminuye a medida que el espesor de la capa de óxido de Fe crece rápidamente. La fracción de Ba(II) disuelta no supera valores de alrededor del 10%; esto ocurre cuando las concentraciones de muestra son elevadas. A tiempos largos la relación Fe/Ba en el sólido está incrementada, pero la diferencia no alcanza para ser detectable por DRX. En principio podría esperarse una mayor sensibilidad de la espectroscopía Mössbauer; sin embargo como se vio, los cambios de población de sitios no muestra tendencias claras. El valor de Fe/Ba = 13,2 de la Fig. 18 se eligió sobre las bases de las cantidades disueltas de cada metal.

El esquema de la Fig. 19 nos permite interpretar el proceso de la disolución en soluciones muy ácidas. A diferencia del caso anterior, la velocidad de disolución del Fe es constante. La velocidad de disolución del bario tiene tres etapas: las de rápida lixiviación original, la de difusión a través de una capa creciente de óxido de hierro, y la de difusión a través de una capa de espesor constante de óxido de hierro, que corresponde a una disolución estequiométrica. En las Figs 18 y 19, las velocidades R' son velocidades corregidas por los coeficientes estequiométricos, de forma que

$$R'_{\text{Ba}} = \frac{d[\text{Ba}^{2+}]}{dt} = \frac{1}{12} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = R'_{\text{Fe}} \quad (21)$$

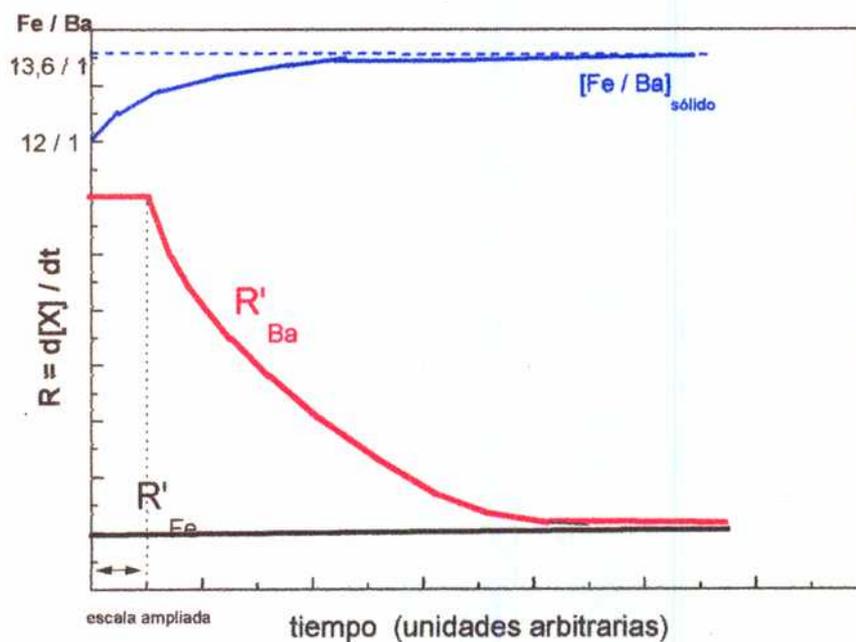


Fig. 19 Esquema general de la velocidad de disolución en función del tiempo a $pH < 4,0$. Se considera un proceso de tipo difusional para la disolución del Ba. El Fe se disuelve a velocidad constante.

Aunque la relación de las velocidades de disolución del Ba y del Fe difiere marcadamente de 1:12 en los primeros estadios del ataque, es probable que a tiempos largos se alcance esa relación. De cualquier manera, la composición del sólido se modifica poco a lo largo del ataque, tal como se muestra en la parte superior de la Fig. 19. No es posible observar la acumulación de otras fases en las condiciones experimentales de este trabajo.

IV-5 Mediciones de la relación $[\text{Ba(II)}] / [\text{H}^+]^2$ en suspensiones de $\text{pH} > 7,0$

Se determinaron experimentalmente valores de concentración de Ba^{2+} y de pH que permitieran estimar la constante de solubilidad de la hexaferrita de bario en soluciones alcalinas (ver ecuación (6)).

IV-5.1 Parte experimental

Se prepararon suspensiones de hexaferrita de bario en 50 ml de solución 0,1M de KCl. Para estos experimentos se utilizó la misma muestra de hexaferrita caracterizada en IV-2.1. Antes del agregado de la muestra, se fijó el pH inicial con solución 0,1M de KOH. Las suspensiones se colocaron en un baño termostaticado a 25°C, agitándolas continuamente. Se implementó un burbujeo de N_2 en forma continua las primeras 24 horas, y luego durante una hora por día.

Se prepararon 3 suspensiones **A**, **B** y **C**, con concentraciones de sólido semejante pero a distintos valores de pH inicial. Las condiciones de cada experimento se indican en la Tabla 6.

Tabla 6

experimento	masa de sólido	$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{máx.}}$ (mol dm^{-1})	pH inicial
A	34,0 mg	$6,1 \times 10^{-4}$	7,05
B	31,5 mg	$5,7 \times 10^{-4}$	7,50
C	39,4 mg	$7,1 \times 10^{-4}$	8,00

Condiciones de cada experimento, caracterizado por A, B y C, con muestras de hexaferrita de bario suspendidas en soluciones de diferentes pH iniciales.

Se tomaron alícuotas de la suspensión a diferentes tiempos (días), se filtraron a través de membranas de acetato de celulosa de poros de 0,2 μm , y se determinó pH y $[\text{Ba}^{2+}]$ en la solución filtrada. El pH fue medido con el pHmetro empleado en las determinaciones cinéticas de la parte IV-2.1, con electrodo de vidrio. El Ba^{2+} se determinó directamente de las soluciones por ICP con una precisión del 5 %.

IV-5.2 Resultados y discusión

Los resultados de las determinaciones se resumen en la Tabla 7:

Tabla 7

experimento	tiempo/días	pH	$[\text{H}^+]$ mol dm^{-3}	$[\text{Ba}^{2+}]$ mol dm^{-3}	$[\text{Ba}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ (mol ⁻¹ dm^3)
A	34	7,53	$2,95 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{10}$
B	25	8,02	$9,55 \times 10^{-9}$	$6,9 \times 10^{-5}$	$7,6 \times 10^{11}$
B	34	8,05	$8,90 \times 10^{-9}$	$6,7 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{11}$
C	25	8,27	$5,37 \times 10^{-9}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{12}$
C	34	8,37	$4,26 \times 10^{-9}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{12}$

Resultados de los experimentos realizados para estimar la relación $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ de equilibrio.

El gráfico correspondiente a estos resultados ya fue presentado (Fig. 2 de este Capítulo).

Debe esperarse que el sistema no haya alcanzado en el caso más general el equilibrio termodinámico; por lo tanto los valores de $Q = [\text{Ba}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ deben ser inferiores o a lo sumo iguales a la constante de equilibrio condicional $K_{\text{condic.}}$. Podemos concluir entonces que $K_{\text{condic.}}$ debe ser igual o mayor que $3,3 \times 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A su vez, como $K_{\text{termod.}} = K_{\text{condic.}} (\gamma_{\text{Ba}^{2+}})/(\gamma_{\text{H}^+}^2)$, y podemos obtener un valor para $K_{\text{termod.}}$ estimando los valores de los coeficientes de actividad con la ecuación de Davies:

$$\log Y_{\pm} = -0,509 |z_{+} z_{-}| [I^{1/2} (1 + I^{1/2})^{-1} - 0,2 I] \quad (22)$$

Esta ecuación conduce a $Y_{Ba} = 0,597$ y $Y_{II} = 0,773$, y permite calcular la $K_{\text{termod}} \geq 3,3 \times 10^{13}$. Este resultado permite seleccionar el valor más alto de la constante ($3,7 \times 10^{13}$, ver pág. 163) para construir el diagrama de estabilidad de la Fig. 2.

IV-6 Estudio comparativo de la disolución de $BaFe_2O_4$ y $BaFe_{12}O_{19}$

IV-6.1 Introducción

El producto final del proceso de preparación de la hexaferrita de bario, ya sea por reacción en fase sólida o por vía húmeda, está generalmente contaminado con una pequeña proporción de monoferrita $BaFe_2O_4$, antiferromagnética, que empeora marcadamente las propiedades magnéticas de la hexaferrita. La monoferrita es soluble en cierta proporción en la fase hexagonal [48], pero puede también segregar en otra fase durante el tratamiento térmico.

Numerosos trabajos de síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de la hexaferrita [98, 84, 82], sugieren someter rutinariamente a la muestra preparada a una lixiviación con solución de HCl concentrado durante unos minutos para disolver la monoferrita, aún al costo de disolver parte de la hexaferrita.

En esta Sección se presenta un estudio del proceso involucrado en la disolución de la monoferrita a pH ácidos y se compara la cinética de disolución de la monoferrita y de la hexaferrita.

IV-6.2 Parte experimental

IV-6.2.1 Preparación y caracterización de las muestras

La muestra de monoferrita se preparó por vía sólida según:



Las etapas durante la preparación fueron:

- 1) Calcinación a 550°C durante 24hs de los sólidos reactantes: BaCO₃ y α-Fe₂O₃.(p.a)
- 2) Preparación de la mezcla de precursores, m_{BaCO₃}= 3,3642 g y m_{Fe₂O₃}= 2,7220 g
- 3) Mezclado íntimo de los precursores en mortero de ágata, diluyendo con acetona para facilitar el mezclado.
- 4) Calcinación durante 6 horas a 1000°C.

La preparación de las muestras de hexaferrita de bario se describió en IV-2.1

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis químico y espectroscopía electrónica de barrido. Se determinó el área superficial por BET. Se obtuvieron microfotografías por MEB.

IV-6.2.2 Experimentos de disolución

Se realizaron en las mismas condiciones que los experimentos de disolución de la hexaferrita de bario descritos en IV-2.2. Las mezclas se prepararon por suspensión de ≈ 72 mg de monoferrita en 100ml de KCl 0,1M (suspensiones 2,2x10⁻³ M). Se exploró el ataque en soluciones ácidas de pH 2,4 y 1,03. Se retiraron y se filtraron alícuotas en

intervalos de tiempo prefijados; se reservaron los líquidos filtrados para las determinaciones de Ba y de Fe disueltos.

IV-6.3 Resultados y Discusión

IV-6.3.1 Caracterización de las muestras

Las microfotografías de BaFe_2O_4 muestran partículas poco aglomeradas de tamaño variado, entre 1-5 μm . El área superficial BET de la monoferrita resultó ser de $2,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Como se recordará, las microfotografías de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ muestran partículas moderadamente aglomeradas con un valor de área superficial determinada experimentalmente de $5,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

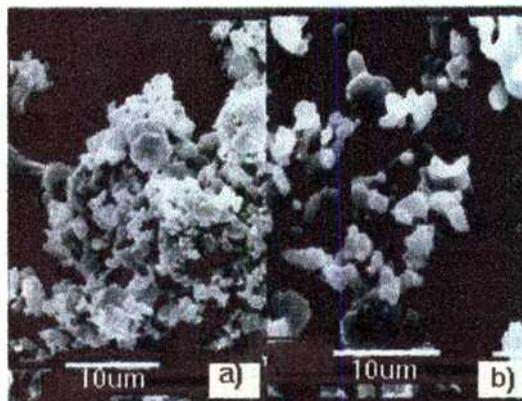


Fig. 20 Microfotografías correspondientes a a), hexaferrita de bario preparada por coprecipitación química; b), polvos de monoferrita de bario preparados en fase sólida.

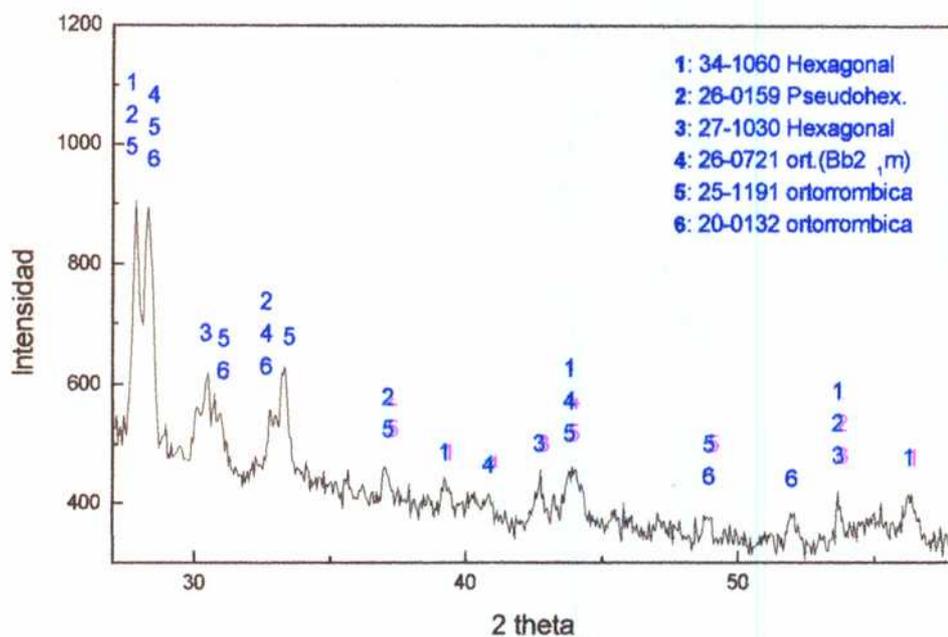


Fig. 21 *Difractograma de la monoferrita de bario ($BaFe_2O_4$) preparada en fase sólida. Se indexan los picos correspondientes a las distintas fases presentes en la muestra final.*

La Fig. 21 muestra el difractograma de la muestra de monoferrita de bario preparada para los experimentos de disolución. Se intentaron experimentos de síntesis en diversas condiciones, buscando obtener una única fase, pero a pesar de controlar los parámetros de preparación las muestras resultantes indicaban la presencia de más de una fase, predominando la fase ortorrómbica en todas ellas (ver Capítulo II-2.3).

IV-6.3.2 Experimentos de disolución de la monoferrita de bario

La Fig. 22 muestra los resultados experimentales, en forma de la variación temporal de las concentraciones de Fe(III) y de Ba(II) disueltos, y del consumo de ácido en función del tiempo; las mediciones fueron hechas a pH 2,4, $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ y 298 K.

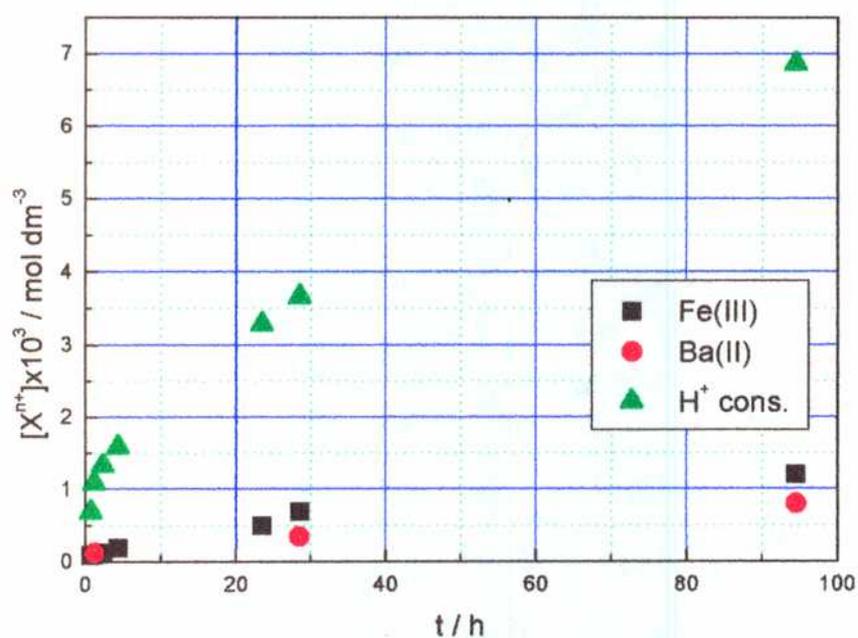


Fig. 22 Evolución de las concentraciones de iones disueltos, y del consumo de ácido en la disolución de la monoferrita de bario a pH 2,4, 298 K, $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

En el gráfico de la Fig. 23 se presentan los mismos resultados en términos de las fracciones de disolución derivadas de las concentraciones de hierro y bario, y del consumo de ácido. La lixiviación inicial rápida puede dar cuenta de hasta un 5% del contenido en bario. El resto del proceso puede describirse como un proceso congruente:



Esta estequiometría conduce a la relación,

$$\left(\frac{1}{8}\right)[\text{H}^+] = [\text{Ba}^{2+}] + \left(\frac{1}{2}\right)[\text{Fe}^{3+}] \quad (25)$$

$$\text{y } [\text{Ba}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Fe}^{3+}] \quad (26)$$

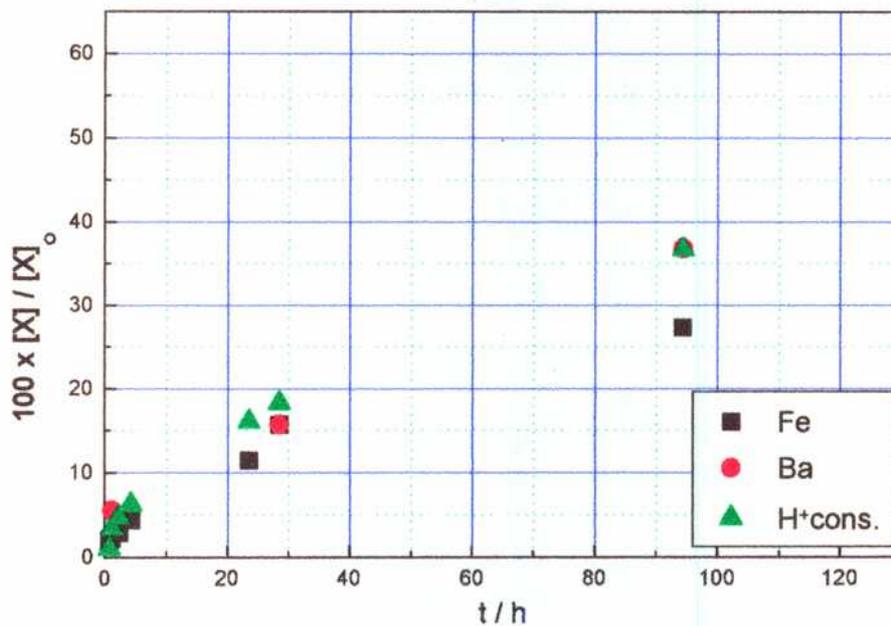


Fig. 23 Evolución temporal de la fracción de disolución de la monoferrita a pH 2,4. El código de colores identifica a X como Fe(III), Ba(II) ó H⁺. El porcentaje de H⁺ consumidos se correlaciona con los porcentajes de Ba(II) y de Fe(III) disueltos.

Los resultados a 95h muestran una cierta discrepancia entre el consumo de ácido y la cantidad de hierro disuelto; es probable que este último valor esté afectado por un error en defecto.

La Fig. 24 muestra el número de moles de H⁺ consumidos en función de la suma del número de los moles de Fe y Ba extraídos; se han marcado también las rectas de

pendiente $8/3$ y 2 , que corresponden, respectivamente a la estequiometría ideal de la disolución congruente y de la lixiviación de bario. Se puede advertir que la recta que corresponde a la disolución congruente une el primer punto con el origen; en cambio, la recta que describe la lixiviación de Ba^{2+} , conduce a un valor de la ordenada en el origen del orden de $100 \mu\text{mol m}^{-2}$. Los valores de Ba y de Fe disueltos a tiempos muy cortos (ver Fig. 23) sugieren que en esa zona, predomina la lixiviación.

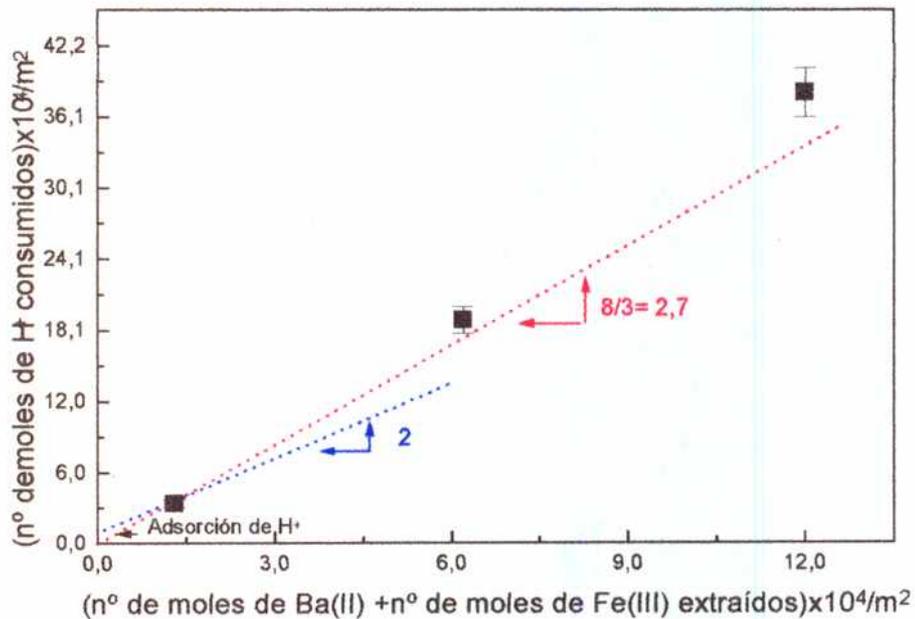


Fig. 24 Moles de ácido consumido vs los moles de Ba y Fe extraídos (ambos por m^2) durante la disolución de la monoferrita de bario a pH 2,4, 298 K, $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. La medición a tiempos más largos se hizo a las 95 horas y corresponde a un 40 % de disolución. La ordenada en el origen en la recta de pendiente 2, probablemente representa la adsorción de H^+ .

El valor de $100 \mu\text{mol m}^{-2}$ es del mismo orden que el hallado en la disolución de la hexaferrita (ver pág.183), y debe interpretarse en base a un razonamiento similar: contribuciones de la adsorción de protones, y errores debidos a cambios en la superficie específica y a las mediciones de bario a tiempos cortos. Sin embargo, es claro que en este caso la disolución de hierro se vuelve importante muy rápidamente, con lo que la estequiometría no se aparta apreciablemente de la que corresponde a la disolución congruente sin reprecipitación posterior. La Fig. 24 muestra que, en realidad, el primer punto experimental no se aleja apreciablemente de dicha recta. En el primer punto, la relación ($n_{\text{Ba}}/n_{\text{Fe}}$) es aproximadamente 1,2.

La Fig. 25 muestra los resultados experimentales de la Fig. 23 en forma de la relación entre las cantidades disueltas de Ba^{2+} y de Fe^{3+} . Se muestra también la recta que describe al proceso como una lixiviación de bario seguida por una disolución congruente, con relaciones $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1,0/2,0$. Como ya se dijo, el último punto está probablemente afectado por un error en defecto de la medición de hierro disuelto. En efecto, muestra que la relación estequiométrica $[\text{H}^+]_{\text{cons.}}/[\text{Ba}]$ se aproxima a 8/1 con mucho menos error a tiempos largos. Dentro del margen de error relativamente grande de las mediciones experimentales, los valores medidos sugieren que existe una cierta lixiviación rápida inicial de bario, y que a tiempos largos la estequiometría se desvía con respecto a la de disolución congruente en el sentido de mantener en solución relaciones $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] > 0,5$. La desaceleración que se observa en la Fig. 22, y esta observación, sugieren entonces que si bien se forma una capa de óxido férrico, la misma es mucho menos importante que en el caso de la hexaferrita.

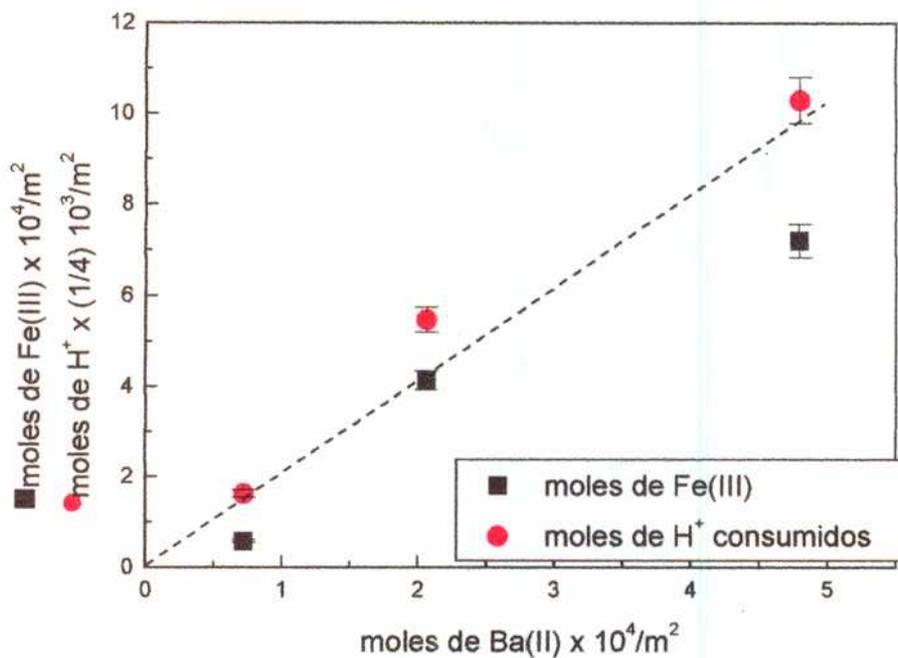


Fig. 25 Número de moles de hierro extraídos y número de moles de protones consumidos en función del número de moles de bario (todos por m²) en la disolución de monoferrita de bario, a pH 2,4, 298 K, I = 0,1 mol dm⁻³. Para mejor visualización se ha graficado nFe(III) (■) y 1/4 n(H⁺) (●); y se indica la recta calculada suponiendo una disolución congruente [Fe³⁺] / [Ba²⁺] = 2 / 1,0, ó [H⁺] / [Ba²⁺] = 8 / 1,0.

La disolución de la monoferrita en soluciones de pH 1,03 se muestra en la figura 26. En este caso, no disponemos de información de la velocidad de disolución de bario a tiempos cortos.

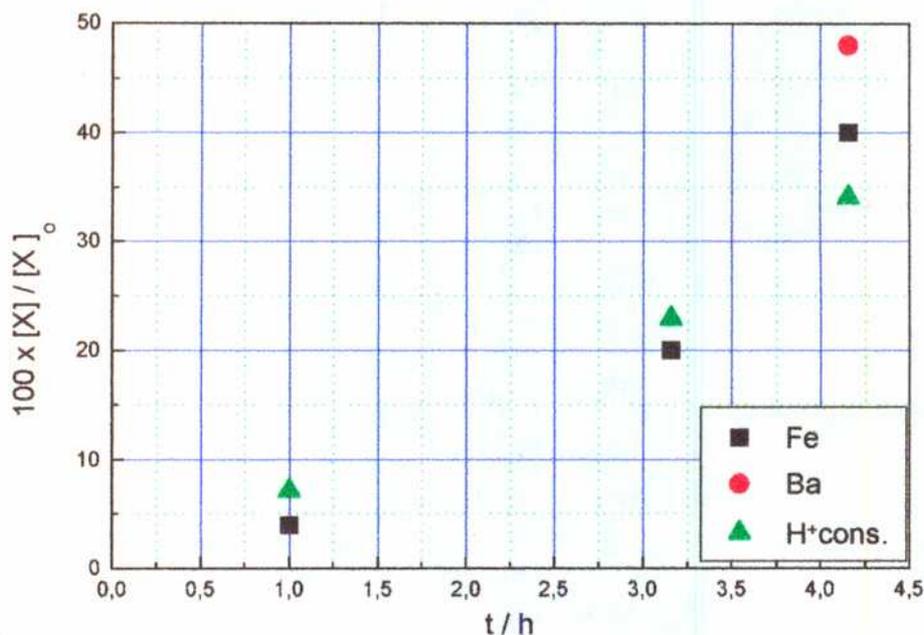


Fig. 26 Disolución de la monoferrita de bario a pH 1,03. En los tiempos explorados los resultados sugieren un perfil aceleratorio (la velocidad aumenta con el tiempo).

Para $t = 1$ y $3,2$ hs, se puede apreciar que el consumo de ácido es algo superior al predicho por la estequiometría de disolución congruente y la cantidad de hierro disuelto. Comparando con la Fig. 23, vemos que la desviación entre ambos valores es similar; seguramente los niveles de bario disuelto dan cuenta en buena medida de la diferencia, con la posible adsorción de protones.

A tiempos largos, los perfiles parecen ser de tipo aceleratorio, en clara diferencia con lo observado a pH 2,4 (Fig. 23). Queda claro que a pH 1,03 no se forma una capa pasivante. La aceleración se debe posiblemente a la ruptura de aglomerados (Fig. 19 a), que incrementa el área específica del material, y expone bario adicional que es rápidamente lixiviado.

La Fig. 27 muestra resultados de mediciones a pH 1,03 con hexaferrita de bario; la misma demuestra que la disolución de la hexaferrita es más incongruente. No sólo es muy importante la contribución de la lixiviación original; a tiempos más largos, sigue liberándose Ba más rápidamente. Por ejemplo, entre las 2 y las 6 horas se disuelve el 5 % del Ba y sólo el 3 % del Fe. También en la Fig. 27 se sugiere una aceleración a tiempos largos (más largos que los de la Fig. 26).

La Fig. 28 presenta las velocidades de disolución de hierro de la monoferrita y de la hexaferrita de bario los respectivos valores de velocidades específicas. A partir de los valores de las Figs 26 y 27 se han trazado rectas que unen con el origen los puntos experimentales medidos hasta 5h (hexaferrita) y 3,2 h (monoferrita).

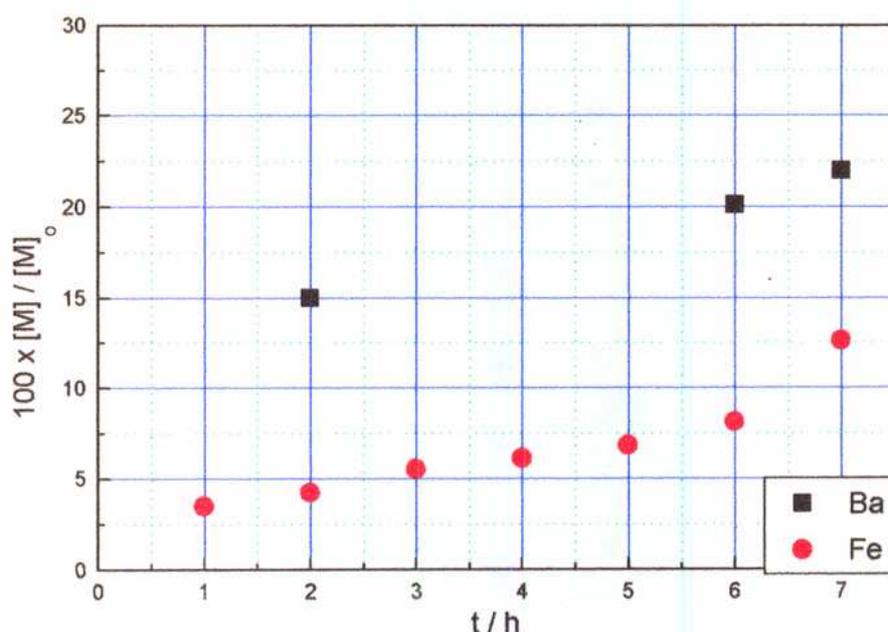


Fig. 27 Disolución de la hexaferrita de bario ($BaFe_{12}O_{19}$) a pH 1,03, 298 K; $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Las velocidades de disolución del Ba(II) y del Fe(III) son marcadamente diferentes. Se observa que la velocidad de disolución se incrementa con el tiempo.

El hierro se disuelve con velocidades específicas cinco veces mayores en la monoferrita. Este resultado es razonable: la perturbación del retículo cristalino es mucho mayor en el sólido de relación Ba:Fe = 1:2 que en el de relación 1:12. Es incluso posible pensar en términos de ataque selectivo a los bloques R de la hexaferrita que contienen bario (ver Capítulo II), con escasa disolución de otros bloques. Este esquema predice que sólo el 25 % del total del hierro es directamente afectado por la disolución del bario (los iones de los sitios $4f_2$ y $2b$). El retículo que contiene al otro 75% de los iones puede disolverse más lentamente (en medios muy ácidos), o servir de centro de crecimiento del óxido férrico en medios menos ácidos.

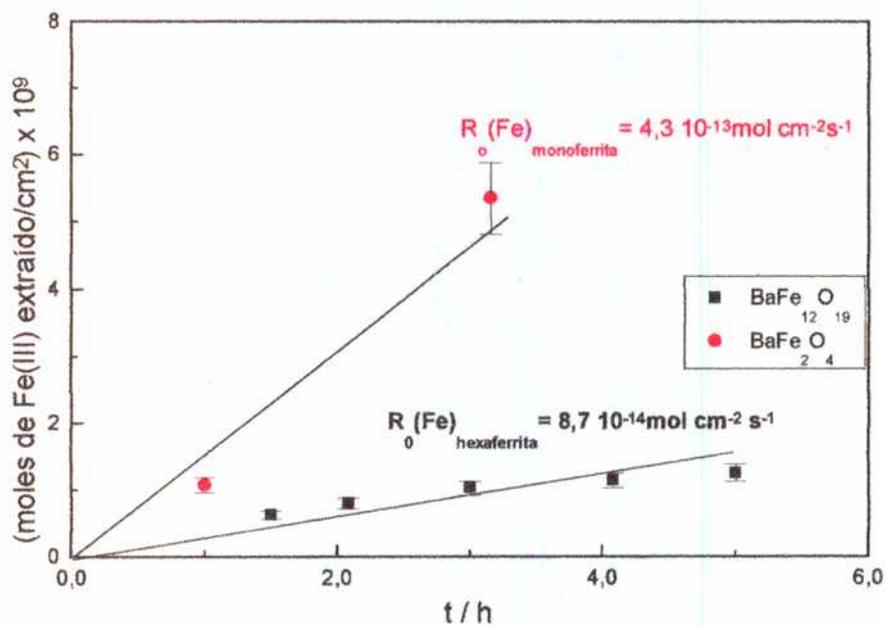


Fig. 28 Velocidades iniciales de disolución de la monoferrita y la hexaferrita de bario.

La solubilidad del óxido formado (ver Fig. 15) sugiere efectivamente un cierto grado de cristalinidad, mayor que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorfo). Si bien esta hipótesis no pudo

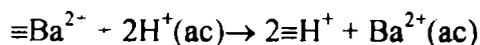
corroborarse con los resultados de espectroscopía Mössbauer, la misma está de acuerdo con las velocidades relativas de disolución de la mono y hexaferrita.

IV-7 Conclusiones

La disolución de la hexaferrita de bario en soluciones acuosas muestra un comportamiento francamente incongruente caracterizado por una rápida liberación de iones Ba(II) a la solución, y una lenta disolución de iones Fe(III) según el pH del experimento. Podemos describir el comportamiento a bajos valores de pH (< 3,0) y a altos valores de pH (> 4,0).

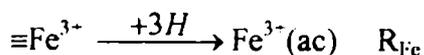
pH < 3,0

1 Intercambio iónico.

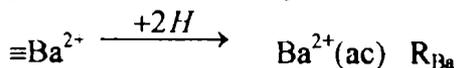


en una capa de $\approx 15\text{nm}$ de espesor.

2 Disolución de Fe^{3+} a velocidad constante en la superficie exterior.



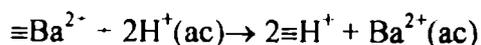
y disolución de Ba^{2+} por difusión a través de la capa de Fe_2O_3 .



En el tiempo medido, $|2 R_{\text{Ba}} > R_{\text{Fe}}$, y el espesor de la capa de Fe_2O_3 va creciendo, y R_{Ba} va disminuyendo.

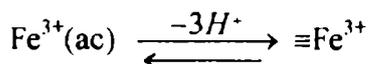
pH > 4,0

1 Intercambio iónico.



en una capa de $\approx 15\text{ nm}$ de espesor.

2 Disolución de Fe^{3+} en la superficie exterior, a tiempos largos controlada por la solubilidad del $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



R_{Fe} disminuye con el tiempo y el espesor crece: por lo tanto, R_{Ba} disminuye.

A tiempos cortos, $[\text{Fe}] < [\text{Fe}]_{\text{eq}}$, pero excepto a pH 2,4, a tiempos largos $[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_{\text{eq}}$; en estas condiciones $R_{\text{Fe}} \rightarrow 0$, y R_{Ba} disminuye mucho (no llega a 0). A tiempos cortos el espesor de la capa de Fe aumenta, pero no puede demostrarse que R_{Ba} sea parabólica. El consumo de H^+ (Fig.6) no puede interpretarse parabólicamente porque está dominado por R_{Fe} ; refleja la influencia de la subsaturación sobre la velocidad.

En principio, sería posible analizar un modelo cuantitativo, basado en el cálculo de espesor instantáneo de la capa de óxido de hierro remanente tras la lixiviación del bario. El espesor instantáneo es función de $\int [R_{\text{Ba}} - (R_{\text{Fe}}/12)] dt$, o simplemente de $[n_{\text{Ba}} - (n_{\text{Fe}}/12)]$. Si el coeficiente de difusión iónica a través de esta capa es constante, es posible usar las ecuaciones difusionales usuales, que deberían conducir a una relación parabólica entre la fracción de bario disuelto y el tiempo. Como lo muestra la Fig. 6, este modelo parecería ser aproximadamente aplicable a pH 2,4, para la segunda etapa (después de la lixiviación de Ba^{2+} por intercambio iónico en una capa de ≈ 15 nm). Es obvio, sin embargo que en soluciones menos ácidas este modelo no es aplicable. El fenómeno de reprecipitación de óxidos de hierro, discutido antes, aparentemente va acompañado de una disminución del coeficiente de difusión del Ba^{2+} : la porosidad de la capa externa va disminuyendo, ya sea por recristalización, o simplemente por reprecipitación de sólidos amorfos.

Por comparación, la disolución de la monoferrita (por unidad de área, y en condiciones idénticas) es mayor, porque la capa de óxido férrico es menos pasiva. La desviación relativa de la estequiometría congruente es menor.

La comparación del comportamiento de la hexaferrita con la monoferrita sugiere que en el primer caso algunos bloques (los que no contienen bario) no alcanzan a disolverse, y actúan de centro de nucleación y crecimiento del óxido férrico. En el caso

de la monoferrita en cambio, el óxido férrico debe formarse exclusivamente a partir de iones Fe^{3+} previamente disueltos.

La formación de monoferrita de bario durante el proceso de preparación de la hexaferrita por reacción de fase sólida puede pues corregirse a través de un ataque en medio ácido. Como hemos comentado en el Capítulo II-6.1, cuando los precursores eran tratados a bajas temperaturas durante varias horas, se observó que algunas veces aparecía la fase ortorrómbica de la monoferrita como fase minoritaria durante el proceso de preparación de la hexaferrita de bario. Esta fase desaparecía al aumentar la temperatura. También se observó la formación de monoferrita cuando la relación estequiométrica de los precursores era menor que 11:1 (ver Capítulo III). Cabe esperar que la reactividad de una muestra de monoferrita segregada como segunda fase durante la síntesis por vía húmeda sea marcadamente mayor [102, 103]. Esto se comprobó experimentalmente en nuestras muestras, pues la monoferrita puede eliminarse tratando 5' la muestra en HCl 1:5 a temperatura ambiente.

Conclusiones generales

En esta Tesis se describió un nuevo método de síntesis de la hexaferrita de bario por coprecipitación química, que conduce a la formación, a bajas temperaturas, de un material con muy buenas propiedades magnéticas. El precursor, obtenido a partir de soluciones fuertemente alcalinas de Fe(VI) y Ba(II), es una mezcla íntima de ferrihidrita y de hidróxido de bario monohidrato. La semejanza estructural de estos oxohidróxidos de hierro (III) con la hexaferrita de bario, favoreció la formación de la fase hexagonal durante el tratamiento térmico. Los resultados obtenidos durante la evolución térmica del precursor indican que a partir de temperaturas tan bajas como 570°C la hexaferrita comenzaba a cristalizar y que a 730°C ya está completamente formada. Estos valores de temperatura de formación son de los más bajos hallados en los métodos preparativos, y están relacionados con la íntima mezcla de los hidróxidos en el precursor, que junto a la reducida dimensión de las partículas y a la estructura de las mismas conduce a una gran reactividad. En las condiciones de síntesis no se observaron fases intermedias en tratamientos térmicos, excepto en tratamientos prolongados a temperaturas relativamente bajas (< 700°C), en los que se detecta la formación de monoferrita. En el Capítulo IV se demostró que esta fase es fácilmente removida mediante el lavado con ácido del producto calcinado dada su gran solubilidad en este medio (ver Capítulo IV).

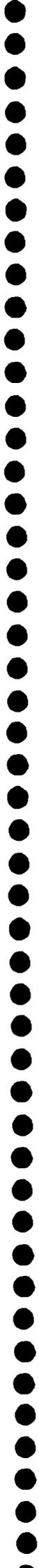
La morfología de las partículas se modifica con la temperatura y con el tiempo de calcinación. Recién precipitado, el precursor estaba formado por partículas esféricas; a temperaturas superior a 800°C las partículas se transforman en plateletas hexagonales con una relación diámetro/espesor superior a 5. Esta morfología es la adecuada para su empleo en el registro perpendicular de información. El método desarrollado es potencialmente valioso para la preparación de ferritas hexagonales sustituidas, actualmente en vías de desarrollo por sus aplicaciones electrónicas. A partir de numerosas mediciones magnéticas de muestras obtenidas a partir de diferentes lotes, se determinó un intervalo de tamaño promedio experimental dentro del cual nuestras

partículas constituyen un monodominio magnético. El diámetro promedio de las partículas es de 0.15-0,3 μm .

En el Capítulo III se demostró que las partículas del precursor comienzan a cristalizar a temperaturas bajas, y que los cristalitos formados alcanzan tamaños del orden de 500 Å. Las partículas son agregados ordenados de estos cristalitos, cuyo tamaño crece cuasiexponencialmente a temperaturas mayores, sin influir grandemente sobre las propiedades magnéticas. Las propiedades magnéticas del material calcinado a 800°C son muy buenas; con altos valores de magnetización de saturación (prácticamente obtuvimos el valor teórico) y elevados valores de coercitividad. En la literatura se han encontrado algunos valores de coercitividad más altos que los nuestros, en muestras sintetizadas a mayor temperatura, muy posiblemente por estar preparadas en condiciones especiales para evitar las fuerzas de interacción entre partículas (solubilización en resinas, etc.).

Para conocer el comportamiento eléctrico es necesario aun medir la respuesta dieléctrica en frecuencia en la región de microondas, de pastillas sinterizadas de hexaferrita de bario con el objeto de relacionar la permeabilidad eléctrica con la magnética del material. Estos trabajos se han comenzado a desarrollar actualmente en el Laboratorio de Fisicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos (LAFMACEL) de la FIUBA, del cual formo parte.

En el Capítulo IV se caracterizó la agresividad del agua y de soluciones acuosas de este material y de la monoferrita. Se construyó un diagrama de solubilidad congruente e incongruente de la hexaferrita, basado en la evaluación crítica de la información termodinámica existente, y en experimentos propios. Se comprobó que las capas externas pierden bario rápidamente; el ataque posterior es función del pH, y conduce en todos los casos a la formación de capas más o menos gruesas de óxido de hierro que alcanza el equilibrio de solubilidad (siempre que el medio no sea muy ácido). Se pudo postular un mecanismo cualitativo del ataque ácido, que explica la estabilidad del material en medios neutros como un fenómeno cinético. Se midió



también la cinética de disolución de monoferrita, y se explicó su mayor reactividad en base a consideraciones estructurales.

Apéndice

1. Ecuaciones fundamentales en Magnetismo

mks	cgs
$B = \mu_0(I + H)$	$B = 4\pi I + H$
$I = \chi H$	$I = \chi H$
$B = \mu H = \mu_0 \bar{\mu} H$	$B = \mu H$
$\mu = \mu_0(\chi + 1)$	$\mu = 4\pi\chi + 1$
$\bar{\mu} = \chi + 1$	
$E_m = \frac{1}{2}(BH)_{\text{máx.}}$	$E_m = \frac{1}{8\pi}(BH)_{\text{máx.}}$

2. Tablas de conversión de unidades- sistemas mks y cgs.

Magnitudes	Símbolos	unidad mks	$\frac{\text{valor - mks}}{\text{valor - cgs}}$	$\frac{\text{valor - cgs}}{\text{valor - mks}}$	unidad cgs
dipolo magnético	m	Wb	$1,257 \times 10^{-7}$	$7,96 \times 10^6$	Mx
flujo magnético	φ	Wb	10^{-8}	10^8	(maxwell)
magnetización por unidad de masa	M	Wb m/kg	$1,257 \times 10^{-6}$	$7,96 \times 10^5$	emu/g
magnetización por unidad de volumen	I	Wb/m ²	$1,257 \times 10^{-3}$	$7,96 \times 10^2$	emu/cm ⁻³
densidad de flujo magnético	B	Wb/m ²	10^{-4}	10^4	G
campo magnético o coercitividad	H	A/m	$7,96 \times 10$	$1,257 \times 10^{-2}$	Oe
susceptibilidad magnética	χ	adimensional	$1,579 \times 10^{-5}$	$6,33 \times 10^4$	
permeabilidad	μ	H/m	$1,257 \times 10^{-6}$	$7,96 \times 10^5$	adimensional
permeabilidad relativa	$\bar{\mu}$	adimensional			no está definida
permeabilidad del vacío	$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$	H/m	$1,257 \times 10^{-6}$		= 1 adimensional
constante de anisotropía	K				
densidad e energía magnetostática	E_m	J/m ³	10^{-1}	10	erg/cm ³
producto de energía magnética	$(B.H)_{\text{máx.}}$				
factor desmagnetizante	N	adimensional	$1/4\pi$	4π	adimensional

Referencias

- [1] P.V.Pávlov, A.F.Jojlov, "*FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO*". Ed. Mir, Moscú (1987).
- [2] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, "*SOLID STATE PHYSICS*". International Ed., Cap. 33 (1976).
- [3] J.B.Goodenough, "*MAGNETISM AND THE CHEMICAL BOND*". Interscience Publishers, 130 (1963).
- [4] G.W.Rathenau, J.Smit, A.L.Stutyits, *Z. f. Phys.*, **133**, S.250-260 (1952).
- [5] D.J.Dunlop, *IEEE Trans. on Mags*, MAG-8, 211 (1972).
- [6] G.Bate, "*FERROMAGNETIC MATERIALS*", Ed. E.P.Wohlfarth (Amsterdam), 2, Cap.7, 406-480 (1980).
- [7] R.Buchanan, "*CERAMIC MATERIALS FOR ELECTRONICS*", Marcel Dekker, Inc., Cap.4 (1983).
- [8] L.Smart, E.Moore, "*QUÍMICA DEL ESTADO SÓLIDO*", Addison-Wesley Iberoamericana, Cap.7 (1992).
- [9] J.F.Shackelford, "*INTRODUCTION TO MATERIALS SCIENCE FOR ENGINEERS*", Maxwell Macmillan International Editions, Cap.13 (1992).
- [10] C-W.Chen, "*MAGNETISM AND METALLURGY OF SOFT MAGNETIC MATERIALS*". Dover Publications Inc., New York (1986).
- [11] S.Hirano, J.Watanabe, S.Naka, *Adv. in Ceram.*, Ed.FF, **15**, 65 (1984).
- [12] M.Imamura, Y.Ito, M.Fujiki, T.Hasegawa, H.Kubota, T.Fujiwara, *IEEE Trans. on Mags*, MAG-22 (5), 1185-1187 (1986).
- [13] K.Yamamori, T.Suzuki, T.Fujiwara, *IEEE Trans. on Mags*, MAG-22 (5), 1188-1190 (1986).
- [14] J.J.Went, G.W.Rathenau, E.W.Gorter, G.W.van Oosterhout, *Phil. Tech. Rev.*, **13** (7), 194-207 (1952).

- [15] J.Takahashi, K.Itoh and J.Ogawa, *IEEE Trans. on Mags*, MAG-22 (5), 713-715 (1986).
- [16] N.N.Greenwood, T.C.Gibb, "MÖSSBAUER SPECTROSCOPY", Chapman and Hall Ltd. London (1971).
- [17] J.M.Friedt, J.Danon, "MODERN PHYSICS IN CHEMISTRY", II, Cap.2, Academy Press (1979).
- [18] R.E.Vandervibergue, "MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND APPLICATIONS IN GEOLOGY" International Training Centre for Post-Graduate Soil Scientists (1991).
- [19] P.Gütlich, R.Link, A.Trautwein, "MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND TRANSITION METAL CHEMISTRY" Springer-Verlag (Berlin), Cap.6 (1977).
- [20] S.Chikazumi, S.H.Charap, "PHYSICS OF MAGNETISM", John Wiley & Sons, Inc., New York (1964).
- [21] M.Hiromichi, S.Mori, Ch.Okazaki, *Acta Cryst.*, B27, 1263 (1971).
- [22] E.C.Stoner, E.P.Wholfarth, *Trans.Roy.Soc.*, 240 A, 590 (1948).
- [23] T.G.Kuz'mitcheva, L.P.Or'khovik, V.P.Shabatin, *IEEE Trans. on Mags*, 31 (1), 800-803 (1995).
- [24] C.D.Mee, J.C.Jeschke, *J. Appl. Phys.*, 34 (4), 1271-1272 (1963).
- [25] E.P.Wohlfarth, *Adv. Phys.*, 8 (30), 88-152 (1952).
- [26] F.E.Luborsky, *J. Appl. Phys.*, 41 (3), 1095-1096 (1970).
- [27] P.S.Turner, C.F.Jones, S.Myhra, F.B.Neall, *Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials*, 663-690 (1989).
- [28] J.B.Goodenough, "LES OXYDES DES MÉTAUX DE TRANSITION". Collection Monographies de Chimie Minerale. Gauthier-Villars, 234-235.
- [29] A.F.Wells, "QUÍMICA INORGÁNICA ESTRUCTURAL". Ed.Reverté.S.A, Barcelona, 513 (1978).
- [30] F.S.Galasso, "STRUCTURE AND PROPERTIES OF INORGANIC SOLIDS". Pergamon Press. Oxford. International Series of Monographs in Solid State Physics, 7 (1970).

- [31] S.Meriani, *Acta Cryst.*, **B28**, 1241 (1972).
- [32] L.Perrier-Camby, G.Thomas, *Solid State Ionics*, **93**, 315-320 (1997).
- [33] Y.Goto, T.Takada, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43** (3), 150-153 (1960).
- [34] G.Sloccari, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **56** (9), 490 (1973).
- [35] G.Pouillard, M.Sh.Alam, M.C.Trienel-Dufour, P.Perrot, *J. Chem. Res. (S)*, 136-137 (1981).
- [36] H.J.Van Hook, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **49** (11), 579-581 (1964).
- [37] H.Stacklein, W.May, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **46** (2), 69-74 (1969).
- [38] L.M.Letyuk, M.N.Shipko, A.K.Izgorodin, *Jaipur Conference*, 184-186 (1990).
- [39] L.P.Ol'khovik, N.M.Borisova, A.S.Kamzin, O.G.Fisenko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **154**, 365-368 (1996).
- [40] B.T.Shirk, W.R.Buessem, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53** (4), 192-196 (1969).
- [41] K. Haneda, C.Miyakawa, H.Kojima, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57** (8), 354-357 (1974).
- [42] W.Ross, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **63** (11-12), 601-603 (1980).
- [43] E.Lucchini, S.Meriani, F.Delben, S.Paoletti, *J. Mater. Sci.*, **19**, 121-124 (1984).
- [44] K.Haneda, C.Miyakawa, K.Goto, *IEEE Trans. Mags.*, **MAG-23** (5), 3134-3136 (1987).
- [45] F.Licci, and T.Besagni, *IEEE Trans. Mags*, **MAG-20** (5), 1639-1641 (1984).
- [46] G.Litsardakis, A.C.Stergiou, J.Georgiou, D.Samaras, S.Sklavounos, M.Pernet, P.Germi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **120**, 58-60 (1993).
- [47] S.K.Date, C.E.Deshpande, S.D.Kulkarni, J.J.Shrotri, *Proceedings ICI-5 (India)*, 55-60 (1989).
- [48] G.W.Thompson, L.T.Ockerman, J.M.Schreyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1379-1381 (1951).

- [49] J.R.Gump, W.F.Wagner, J.M.Schreyer, *Analytical Chem.*, **26**, 1957 (1954).
- [50] Hrostowski, Scott, *J.Chem.Phys.*, **18**, 105 (1950).
- [51] W.F.Wagner, J.R.Gump, E.N.Hart, *Analytical Chem.*, **24**, 1497-1498 (1952).
- [52] J.M.Schreyer, L.T.Ockerman, *Analytical Chem.*, **23** (9), 1312-1314 (1951).
- [53] J.M.Schreyer, G.W.Thompson,L.T.Ockerman, *Analytical Chem.*, **22** (11), 1426-1427 (1950).
- [54] R.A.Brand, "Programa NORMOS de distribución", Angewandte Physik, Univ.Duisburg. F.R.G. Ecole des Mines, Nancy, France (1988)
- [55] T.Misawa, K.Asami, K.Hashimoto, S.Shimodaira, *Corrosion Sci.*, **14**, 279-289 (1974).
- [56] G.Thompson, B.Evans, *J. Magn. Magn. Maters*, **95**, L142 (1991).
- [57] F.Ylli, G.Jonaj, Z.Italian, *Phys. Soc. Conf. Proceedings*, **50**, ICAME'95, Rimini, Italy, 259 (1996).
- [58] B.J.Evans, F.Gradjean, A.P.Lilot, R.H.Vogel, A.Gerard, *J. Magn. Magn. Maters*, **67**, 123-129 (1987).
- [59] J.J.van Loef, P.J.M.Franssen, *Phys. Letters*, **7** (4), 225-226 (1963).
- [60] R.J.Audette, J.W.Quail, *Inorg. Chem.*, **11** (8), 1904-1908 (1972).
- [61] E. Matijevic, *J. Coll. Interface Sci.*, **117** (2), 593-595 (1987).
- [62] Concepción Domingo Pascual, *TESIS DOCTORAL*, Fac.de Química, Univ.de Barcelona (1992).
- [63] M.N.Shipko, K.M.Letiuk, V.S.Zijonov, A.N.Fiodorov, *Cristalografia*, **3** (31) (1986)
- [64] U.Schwertman, R.M.Cornell, "IRON OXIDES IN THE LABORATORY". VCH Publishers, Inc.New York (USA) (1991).
- [65] J.H.Lee, T-B.Byeon, H.J.Lee, C.G.Kim, T.O.Kim, *J.Phys.IV France7*, **C1-751** (1997).

- [66] C.Sürig, D.Bonnenberg, K.A.Hempel, P.Karduck, H.J.Klaar, Ch.Sauer, *J.Phys.IV, France 7, C₁-315* (1997).
- [67] M.A.Blesa, E.Matijevich, *Adv.Coll Interface Sci.*, **29**, 173 (1989).
- [68] P.L.De Bruyin, J.Dousma, *J.Coll Interface Sci.*, **56**, 527 (1976).
- [69] L.Néel, *J. Phys. Rad.*, **15**, 225 (1954).
- [70] S.Mørup, J.A.Dumesic, H.Topsøe, "APPLICATIONS OF MÖSSBAUER SPECTROSCOPY", II, Cap. 1,3, Ed. Academic Press Inc., New York (1980).
- [71] J.Smit, H.P.J.Wijn, "FERRITES", John Wiley & Sons , Cap. IX (1959).
- [72] A.Martin, F.Carmona, *IEEE Trans. Mags*, MAG-4 (3), 259-262 (1968).
- [73] K.J.Sixtus, K.J.Kronenberg, R.K.Tenzer, *J. Appl. Phys.*, **27** (9), 1051-1057 (1956).
- [74] S.Myhra, C.Smart, P.S.Turner, *Scanning Microscopy*, **2** (2), 715-734 (1988).
- [75] G.Bottoni, D.Candolfo, A.Cecchetti, F.Masoli, *IEEE Trans. Mags*, MAG-8 (4), 770 (1972).
- [76] P.Grohs, K.A.Hempel, K.Kusi, *IEEE Trans. Mags*, MAG-22 (5), 987 (1986).
- [77] M.V.Cabañas, J.M.Gonzalez-Calbet, M.Labeau, P.Mollard, M.Vallet-Regi, *J.Solid State Chem.*, **101**, 265-274 (1992).
- [78] E.W.Gorter, *Phil. Res. Reports*, **9**, 321-365 (1954).
- [79] V.K.Sankaranarayanam, Q.A.Pankhurst, D.P.E.Dickson, C.E.Johnson, *J.Mag. Mag. Maters*, **125**, 199-208 (1993).
- [80] E.Otsuki, Matsuzarva, *J. Phys.*, **7**, Coll (1), C₁-323 (1997).
- [81] M.Nejezchleba, Z.Simsa, K.Záveta, *J. Phys.*, **7**, Coll (1), C₁-345 (1997).
- [82] W.Ross, H.Haak, C.Voigt, K.A.Hempel, *J. Phys.*, Coll. C₁ (4), C₁-C₃₅ (1977).
- [83] T.Ido, O.Kubo, H.Yokoyama, *IEEE Trans on Mags*, Mag-22 (5), 704-706 (1986).
- [84] M.Rösler, P.Görnert, E.Sinn, *Z. Phys. D*, **19**, 279-281 (1991).

- [85] S.Castro, M.Gayoso, J.Rivas, J.M.Greeneche, J.Mira, C.Rodriguez, *J. Mag. Mag. Maters*, **152**, 61-69 (1996).
- [86] K.Melzer, J.Swalski, M.Lukasiak, B.Lippold, A.Martin, *Hyperfine Interactions*, **54**, 613-618 (1990).
- [87] E.M.Anfinger, P.I.Cherviakov, A.K.Kamishev, B.I.Chernov, S.A.Sysolyatin, *Uch. Zap. Omsk. Gos. Pedagog. Inst.*, **74**, 83-88 (1973).
- [88] M.A.Blesa, P.J.Morando, A.E.Regazzoni, "CHEMICAL DISSOLUTION OF METAL OXIDES", CRC Press Inc., Cap. 17 (1994).
- [89] S.Myhra, D.Pham, R.Smart, P.Turner, *Sci. Ceram. Interfaces*, J.Nowotny, 569. (1991)
- [90] B.Deo, J.S.Kachhawaha, V.B.Tare, *Metallurgical Transactions B*, **7B**, 405-409 (1976).
- [91] J.Li, T.Gür, R.Sinclair, S.Rosenblum, H.Hayashi, *J. Mater. Res.*, **9** (6), 1499-1512 (1994).
- [92] S.Myhra, D.Savage, A.Atkinson, J.Riviere, *Surface Modification of Titanate Minerals*, 902-909 (1984).
- [93] W.Stum, *Croatica Chem. Acta, CCACAA*, **56** (4), 593-611 (1983).
- [94] R.Candall, M.A.Blesa, A.E.Regazzoni, *J. Mater. Sci.*, **31**, 54-60 (1996).
- [95] G.A.Urrutia, M.A.Blesa, *React. Solids*, **6**, 281 (1988).
- [96] P. Collins, F. Smith, *Analytical Chem.*, **31** (11), 1862-1867 (1959).
- [97] Accusorb 2100E. "Physical Adsorption Analyser" (1978).
- [98] K.Haneda, H.Kojima, *J. Appl. Phys.*, **44** (8), 3760-3762 (1973).
- [99] X.Obradors, A.Collomb, M.Pernet, D.Samaras, J.C.Joubert, *J. Solid State Chem.*, **56**, 171-181 (1985).
- [100] R.K.Tenzer, *J. Appl. Phys.*, **34** (4) (II), 1267-1268 (1963).
- [101] J.S. van Wiering, *Phil. Tech. Rev.*, **28** (2), 33-43 (1967).

[102] X.Batle, X.Obradors, M.Medardene, J.Rodriguez-Carvajal, M.Pernet, M.Vallet-Regi, *J. Mag. Maters.*, 124, 228-238 (1993).

[103] M. Medarne, J. Rodriguez, M. Vallet, M.Pernet, X.Obradors, J.Pannetier, *Physica B 156/157*, 36-39 (1989).

[104] T.Hirayama, J.Chen, O.Ru, K.Ishizuka, T.Tanfi, A.Tonomura, *J.Electron Microscopy*, 43, 190-197 (1994).

[105] O. Abe, M. Narita, *Solid State Ionics*, 101-103, 103-109 (1997).