

OBTENCIÓN DE IMANES PERMANENTES A PARTIR DE FERRITAS ESPINELAS DE COBALTO

J.L. Sánchez, O. Arés, A. Moreno
Departamento de Física de los Metales
Universidad de La Habana

RESUMEN

Se ha realizado un estudio detallado sobre el efecto de los inhibidores ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$) en las propiedades magnéticas de la espinela $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ obtenida por el método de coprecipitación.

Los resultados muestran que es posible obtener un material más denso que el común, sin pérdida apreciable de fuerza coercitiva y con buenas propiedades como imán permanente.

ABSTRACT

The effect of caolin ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$) on magnetic properties of $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ spinel obtained by coprecipitation method is shown. By this way, it is posible to increase the density without apreciable loss in coercivity.

INTRODUCCIÓN

Convencionalmente, la fase M de las ferritas hexagonales ($\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ con $\text{Me}=\text{Ba}$ o Sr .) ha sido uno de los materiales que más se ha utilizado industrialmente en la fabricación de imanes permanentes (1). Esto se debe, a que con estos materiales es posible obtener imanes con aceptables propiedades magnéticas a bajo costo. Las ferritas espinelas de cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ con $0 < x \leq 1$), también han sido usadas en la producción industrial de imanes (2) y le siguen a las hexagonales en cuanto a sus propiedades. Este material, se caracteriza, por su fuerte anisotropía magnetocristalina ($K_1 \sim 3,0 \times 10^6$ erg/cm³ para x alrededor de 1) propiedad estrechamente vinculada con las características intrínsecas del ion Co^{+2} en los sitios octaédricos de la red espinélica y por tener, una magnetización específica (σ_s) superior a las ferritas hexagonales de Ba y Sr (Para la composición CoFe_2O_4 $\sigma_s = 80$ emu/g.) Por otra parte, en policristales de espinelas que contienen Co^{+2} es posible inducir un eje de anisotropía uniaxial mediante un tratamiento térmico en presencia de un campo magnético externo, (annealing magnético), lo cual

permite incrementar la inducción remanente considerablemente.*Sin embargo, aunque potencialmente las ferritas espinélicas con altas concentraciones de cobalto (x entre 0,8 y 1) podrían brindar imanes con mejores propiedades que las hexagonales, tienen una dependencia muy fuerte de su coercitividad con la densidad, disminuyendo esta magnitud considerablemente, según se incrementa la densificación (3). Esto hace, que para tener una mHc alta, sea necesario bajar la densidad, con la consiguiente caída del Br y de esta forma del $(\text{BH})_{\text{max}}$.

El objetivo del presente trabajo, es el de estudiar el efecto de los inhibidores de crecimiento del grano en la densificación y las propiedades magnéticas de la ferrita $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ cuya composición está dentro de las de mayor constante de anisotropía inducida, obtenida después de un proceso de annealing magnético.

Preparación de muestras y métodos de medición

El método de preparación utilizado fue el de copreci-

*Nota: La inducción remanente se puede escribir mediante la siguiente expresión: $B_r = 4\pi \frac{M_r}{M_s} \rho \sigma_s$ donde M_r y M_s son las magnetizaciones remanente y de saturación respectivamente. Después de un annealing magnético $M_r/M_s \sim 0,8$ Tomando $\rho = 5,2$ g/cm³ y $\sigma_s = 80$ emu/g entonces $B_r = 4180$ gauss.

pitación, el cual ya fue detallado en un artículo anterior (4). El polvo a partir del cual se prepararon las muestras, presenta las propiedades que aparecen en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades magnéticas de los polvos.

	Hc m (Oe)	σ_s (Gauss.Cm ³ gramos)	$\frac{Mr}{Ms}$
Polvos obtenidos	680	60,5	0,5

La relativamente baja magnetización específica (σ_g) que presenta se debe a que el precipitado a partir del cual se obtuvo no completó su descomposición, permaneciendo aún presente fases afines al α -Fe₂O₃ (4).

Como se conoce, una de las sustancias más utilizadas como inhibidor de crecimiento del grano en las ferritas es el caolín (Al₂O₃.SiO₂.2H₂O.).

Anteriormente a este trabajo no tenemos conocimiento de que se haya utilizado como moderador en la ferrita de Cobalto.

A los polvos de ferrita se agregó el 0, 0,5, 1, 1.5 y en algunos casos hasta el 2 % en peso de caolín, mezclándose homogéneamente mediante un molino de bolas, lo

cual no introdujo variación en las propiedades magnéticas de los mismos.

Posteriormente, se prepararon discos finos de 12mm de diámetro y 1.5mm de altura, los que presentaban una densidad inicial promedio de 3 g/cm³ y fueron sinterizados a 1100°C durante diferentes tiempos (15,60,75,90 y 120 minutos).

Las mediciones magnéticas que se presentan, fueron hechas en un magnetómetro vibracional construido en nuestro laboratorio con un campo de saturación de hasta 16 KOe.

Efecto del inhibidor en la densificación y propiedades magnéticas. Discusión.

La fig. 1 muestra el efecto de los distintos % en peso de inhibidor en la densidad, tomándose como parámetro el tiempo de sinterización.

De aquí se puede ver que para el 1 %, la densificación se ve fuertemente retenida, aunque ya para el 1.5 % es posible obtener densidades tan altas como las que se logran sin este. Con relación a la dependencia σ_g vs % de inh. (fig. 2) se pudo observar que se asemeja mucho al gráfico ya analizado.

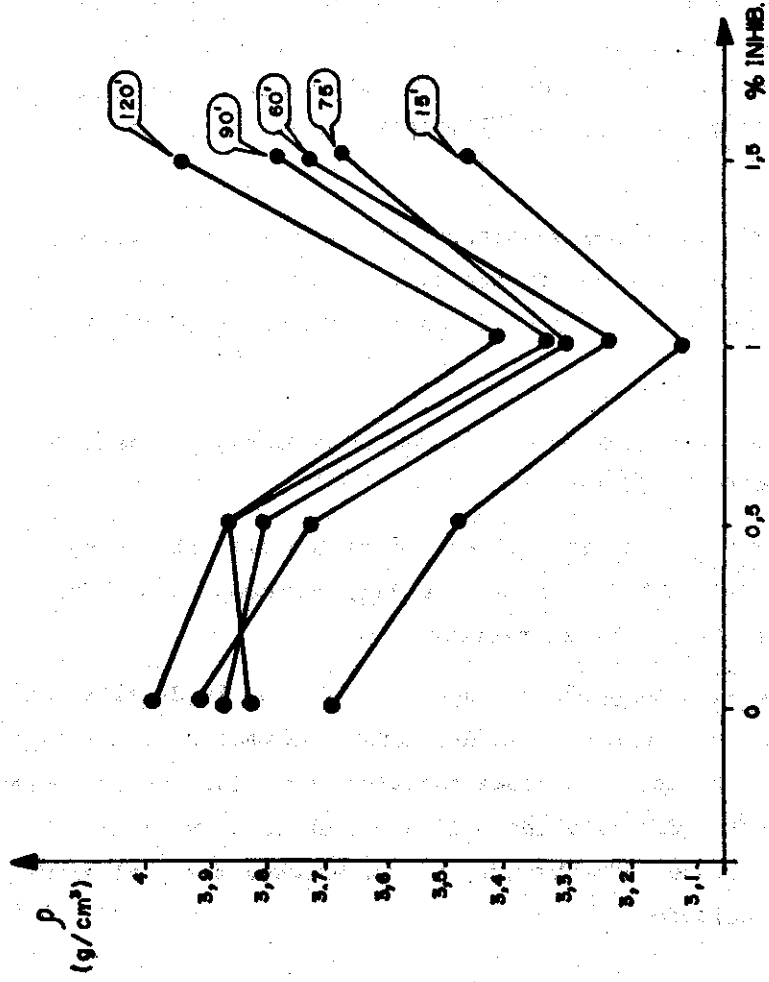


FIG. 1.- DENSIDAD EN FUNCIÓN DEL % DE INHIBIDOR

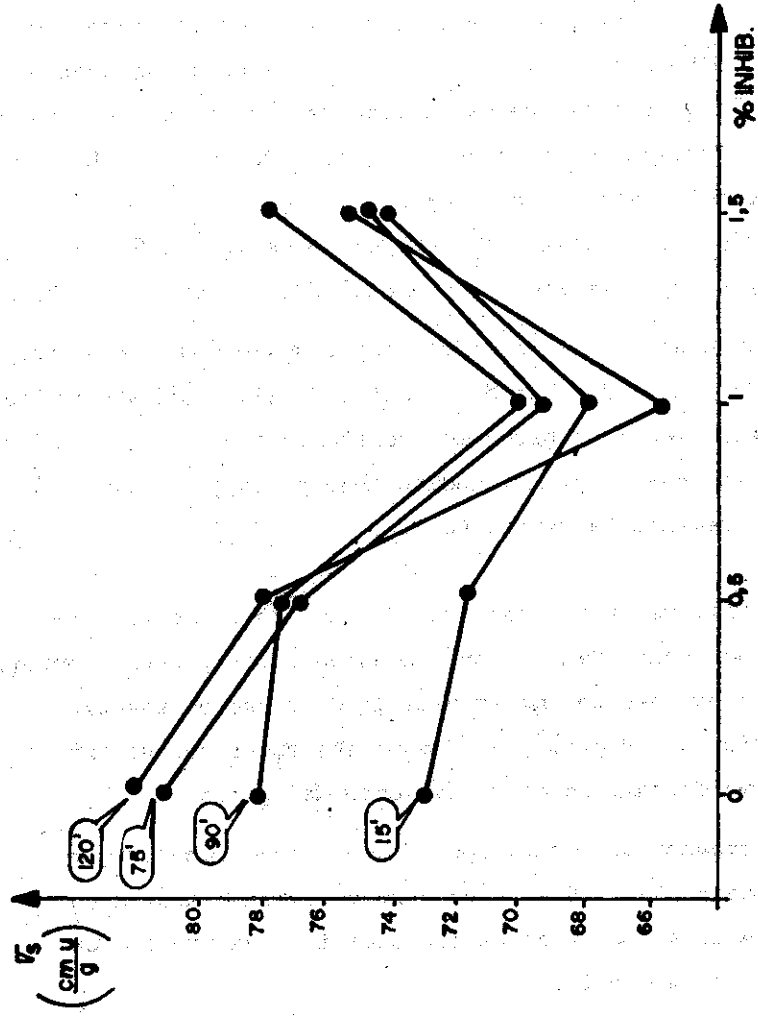


FIG. 2.- MAGNETIZACIÓN ESPECÍFICA EN FUNCIÓN DEL % DE INHIBIDOR.

Teniendo en cuenta que en las muestras no sinterizadas existe cierta cantidad de fase no ferromagnética (ver tabla y ref. 4), en la densificación del producto final debe intervenir tanto la sinterización homogénea de la fase espinélica ya formada como el sintering reactivo. Dado que σ_s depende de la cantidad de fase ferromagnética presente, este gráfico (fig. 2) indica que el inhibidor en determinadas proporciones (0.5-1.5 % en peso) también impide la evolución del sintering reactivo.

En su estudio acerca del comportamiento de la coercitividad en la ferrita de cobalto, Guillaud (3) determinó que esta magnitud permanece constante cuando la densidad es menor que 2.9 g/cm^3 , decreciendo paulatinamente según se incrementa la densificación.

Es interesante notar, que el gráfico 3 muestra resultados concordantes con los encontrados por este autor, ya que en nuestros materiales la densidad es siempre superior a 2.9 g/cm^3 , a lo que debe sumarse que el inhibidor impide también el crecimiento del grano.

Ploteando Br contra mHc (fig. 4) se encuentra que adicionando al 1.5 % en peso se optimizan ambas magnitudes. A estas muestras se les sometió a un proceso de annealing magnético.

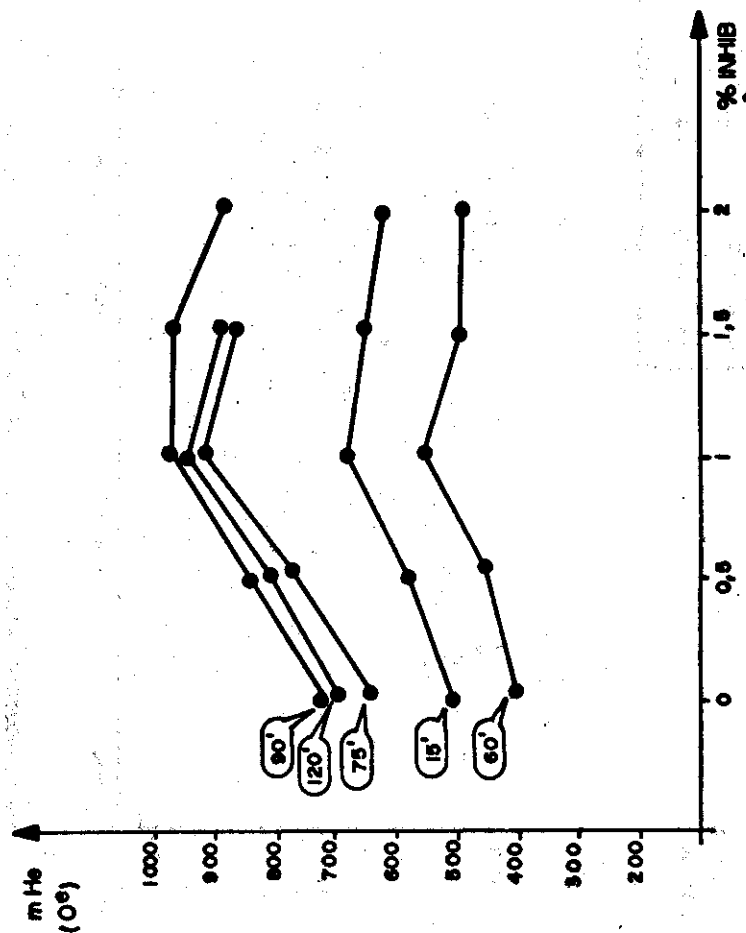


FIG. 3 - COERCITIVIDAD EN FUNCIÓN DEL % DE INHIBIDOR

LEYENDA	
●●● 0%	○○○ 1,5%
xxx 0,5%	AAA 1%

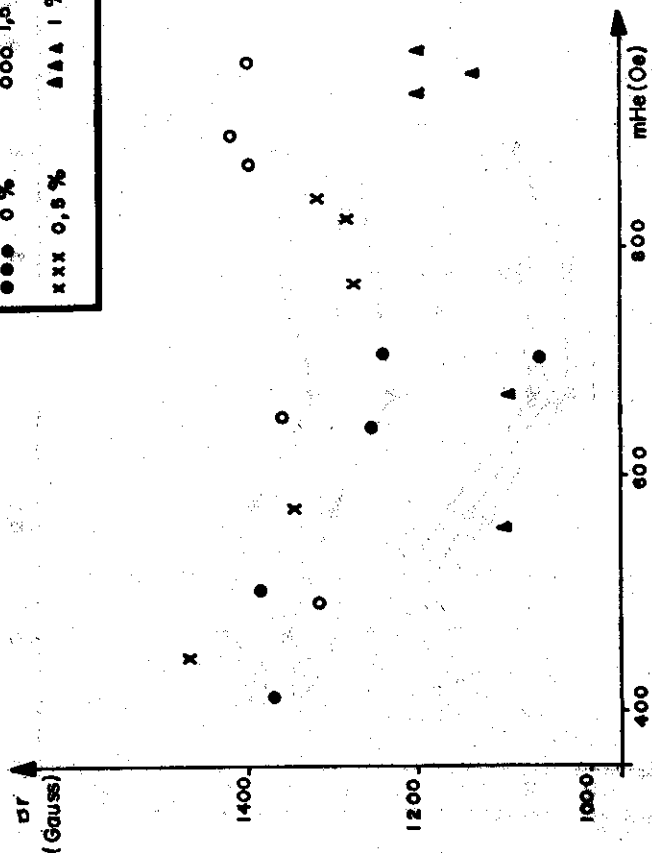


FIG. 4.- INDUCCIÓN REMANENTE CONTRA COERCITIVIDAD INTRÍNSECA PARA LAS MUESTRAS ISÓTROPAS.

En la tabla 2 se comparan los cambios experimentados por las fundamentales propiedades magnéticas después del mismo.

Tabla 2. Propiedades magnéticas de las muestras antes y después del annealing magnético.

	Br (Gauss)	$\frac{Mr}{Ms}$	B_{Hc} (Oe)	(B.H.) max. (M.G.O.)
muestra isotropa	1406	0,39	640	0,34
muestra anisotropa	3200	0,84	500	0,72

El valor del cociente Mr/Ms coincide con el esperado, lo que indica que con nuestro tratamiento se pudo lograr un fuerte ordenamiento direccional de los iones Co^{+2} en el material. El valor de Br coincide prácticamente con el límite calculado según las características del material tratado. Llama la atención que B_{Hc} después del proceso de annealing haya descendido. Una posible explicación a este comportamiento puede ser la siguiente:

De acuerdo al modelo de Stoner y Wolfarth (5), el annealing debía producir una duplicación de mHc siempre,

y cuando las partículas inviertan su magnetización mediante la rotación coherente (RC) y además no interactúan entre sí. Cuando las muestras tienen $\rho \sim 2,9 \text{ g/cm}^3$ o menor, este tratamiento aumenta H_c ($H_c = 800$ y 1350 Oe antes y después del annealing) (2) por lo que parece primar el mecanismo de RC en este rango de densidades.

En nuestro caso, como las cerámicas son relativamente densas ($\rho = 3,8 \text{ g/cm}^3$), tenemos un sistema más similar (desde el punto de vista magnético) a un monocristal dividido por las fronteras entre granos. De acuerdo con la teoría de nucleación de dominios en la frontera entre granos de Goodenough (6), puede plantearse que el campo de nucleación en ésta, para la ferrita de cobalto viene dado por:

$$H_n \propto \frac{(\cos \theta_1 - \cos \theta_2)^2}{(\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2)}$$

Donde θ_i son los ángulos entre las magnetizaciones de los cristales y la normal a la frontera entre ambos, y α_i ($i=1,2$) los ángulos respectivamente entre la dirección de M_s y el eje fácil respecto al campo H aplicado, para cada grano. De esta expresión se ve claramente que en el caso orientado (después del annealing) $H_n \approx 0$ y mucho menor que en el caso isotrópico para el que el promedio $\langle \cos \theta_1 - \cos \theta_2 \rangle \neq 0$. Esto constituye un fundamento teórico primero, para la aparición de núcleos de dominio a más bajo campo en el caso orientado. Por otra parte,

utilizando la misma teoría de Goodenough, las paredes del Bloch de los núcleos entre granos, forman en promedio un ángulo con H , $\langle \theta \rangle$ cercano a cero. Para el caso de un policristal con sus ejes fáciles orientados de forma aleatoria $\langle \theta \rangle = 1$ y mayor al caso anterior. En la fig. 5 representamos los núcleos de dominios para ambos casos, surgidos en las fronteras entre grano.

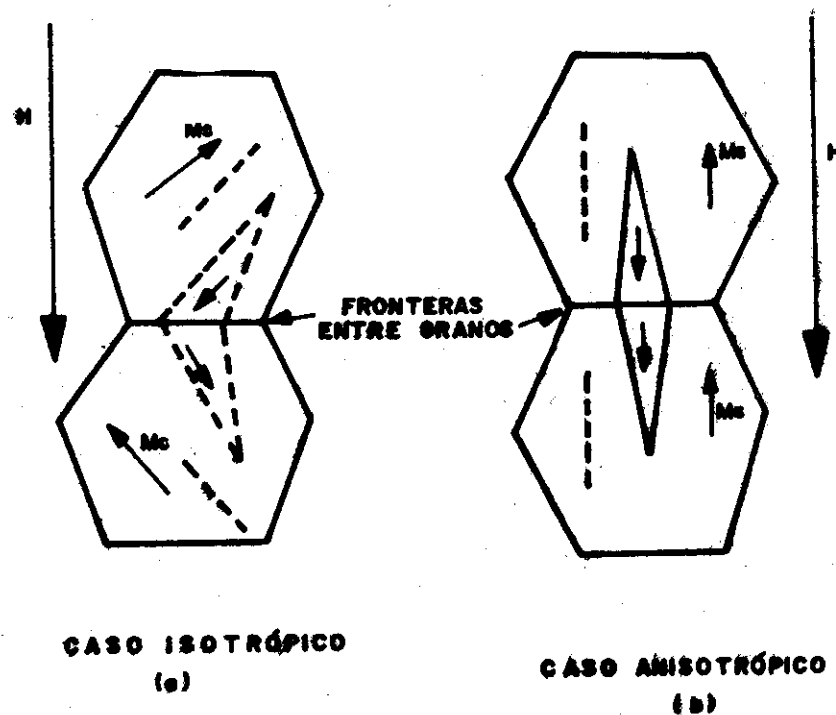


FIG. 5

En esta fig se presentan dos granos entre los cuales ha surgido un núcleo de dominio. La dirección de los ejes fáciles se señala con las líneas de trazo y las magnetizaciones con las flechas. Considerando el hecho de que el campo crítico para el desplazamiento irreversible de la pared de Bloch es inversamente proporcional al coseno del ángulo entre H y el plano de esta, se ve que en el caso anisótropo la pared de los núcleos podrá desplazarse más fácilmente que para el isotrópico.

Por último, obsérvese el notable incremento que experimentó el producto (BH) max, llegándose a alcanzar aproximadamente el valor que usualmente se reporta para las ferritas de cobalto que comercialmente se utilizan como imán permanente.

Conclusiones

Mediante el uso de inhibidores (en este caso caolín) en la ferrita de cobalto, es posible obtener un material con alta remanencia y aceptable fuerza coercitiva.

Normalmente, sin la utilización del moderador no es posible mantener una coercitividad aceptablemente grande, para las densidades de las muestras estudiadas en este trabajo.

El material obtenido aunque presenta un (BH) max en el rango de esta magnitud para imanes isotrópicos de ferri

tas de Ba, presenta la desventaja de su inferior H_c (500 y 1800 Oe respectivamente). Sin embargo, debido a su carácter anisotrópico este puede ser utilizado en una forma mas alargada, lo que puede representar una ventaja en determinadas aplicaciones.

La continuación de los estudios comenzados en este trabajo podrían permitir la obtención de un imán de mayor H_c y en general mayor (BH) max.

BIBLIOGRAFÍA

1. C.A.M. van den Broek et al, Phil
Tech. Rev. vol 37, No.7 (1977).
2. Parker, R.J. and R.J. Studder
Permanent magnets and theirs applications (1967).
3. Guillaud
Rev. of Mod. Phy, vol. 25 No 1 (1953).
4. Sánchez, J.L.; O. Ares
En vías de publicación en la Revista Cubana de Física
5. Stoner, E.C. and E.P. Wolfarth, Phil
Trans. Roy. Soc. Ser A.240, pag. 599 (1948)
6. Goodenough
Phy Rev. vol 95, pag. 917 (1954).

Recibido 8/12/82.